

Péricles Inácio Khalaf

Obtenção de hidrogênio, carbono nanoestruturado e gás de síntese por plasma térmico de argônio a partir da degradação de metano, biogás e água.

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Dr. Nito Angelo Debacher

Co-Orientador: Dr. Ivan Gonçalves de Souza

Florianópolis, agosto de 2009.

“Experiments are the only means of knowledge at our disposal. The rest is poetry, imagination.”

Max Planck

Aos meus pais, Inácio e Yara,
por tudo.

Agradecimentos

Ao Professores Nito Angelo Debacher e Ivan Gonçalves de Souza pelo acompanhamento, orientação e ajuda na realização deste trabalho.

Ao Edvaldo, torneiro mecânico do departamento de Engenharia Mecânica pela manufatura de peças para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Edmar Martendal pela ajuda nas corridas cromatográficas no GC-MS e pelas discussões.

Aos profs. Regina Peralta e Humberto Jorge José pelo uso do GC-TCD e a Sivia Layara Floriani do Departamento de Engenharia Química pelo auxílio com as análises.

Aos amigos de Laboratório de Tecnologia de Plasma: Felipe A. Cassini, Eduardo Pinheiro, Rafael Tarozzo, César Alexandre da Silva, Vanessa Zanon Baldissareli, Cristiane Rossi e Evandro.

Ao Prof. Chang por me aceitar como aluno de intercambio e disponibilizar seu laboratório para pesquisa.

Aos colegas de laboratório na universidade McMaster: Hiroaki Tsubone, Behrozz Komeli, Helena Li e Emanuel dela Cruz pelos ensinamentos e companheirismo durante o período de doutorado sanduíche.

À Graça e ao Jadir pela atenção e presteza.

À amiga e namorada Daiana Kloh pelo companheirismo e ajuda para superar os momentos difíceis.

À CAPES pelo suporte financeiro no Brasil e pela bolsa de doutorado sanduíche.

À CarbonoBrasil pelo suporte em materiais de laboratório.

Lista de Figuras

Figura 1. Evolução da curva de descarga elétrica em plasmas.	4
Figura 2. Esquemas dos tipos de arco em tochas de plasma. a) arco não-transferido; b) arco transferido; c) arco sobreposto.	11
Figura 3. Esquemas dos tipos de estabilização do arco em tochas de plasma: (a) estabilização por parede; (b) estabilização por parede segmentada; (c) estabilização por vórtice; (d) estabilização magnética.....	12
Figura 4. Classificação das tochas de plasma quanto as características da curva tensão-corrente ($V - I$); a) ascendente; b) descendente e c) descendente.	13
Figura 5. Interação do arco elétrico com o fluxo de gás e as paredes do canal.	14
Figura 6. Estabilidade elétrica do ponto de operação do arco com característica descendente. ..	15
Figura 7. Diagrama de equilíbrio simplificado para 1 mol de metano.	22
Figura 8. Diagrama de equilíbrio simplificado para 1 mol de metano não contendo o carbono sólido como produto.	23
Figura 9. Entalpia da reação de decomposição do metano em função da temperatura.	25
Figura 10. Sistema de reforma por plasma térmico: (1) tocha de plasma, (2) sistema de admissão dos gases, (3) fonte de corrente contínua (DC), (4) câmara de plasma e (5) analisador e amostrador de gases.	34
Figura 11. Corte lateral da tocha de plasma empregada na reforma de gases por plasma térmico.	35
Figura 12. Tocha de plasma mostrando o jato de plasma de argônio.	36
Figura 13. Tocha de plasma montada sobre a câmara.	37

Figura 14. Perfil da temperatura no interior da câmara de plasma em função do tempo ($P = 4,5$ kW e $Q_{Ar} = 15 \text{ L min}^{-1}$).	38
Figura 15. Curva característica da tensão versus corrente da tocha de plasma de eletrodo não-transferido ($Q_{Ar} = 15 \text{ L min}^{-1}$).	40
Figura 16. Curva característica da potência aplicada versus corrente da tocha de plasma de eletrodo não-transferido ($Q_{Ar} = 15 \text{ L min}^{-1}$).	40
Figura 17. Desenho esquemático o aparato experimental.	46
Figura 18. Tocha de plasma montada sobre a câmara de plasma.	47
Figura 19. Câmara de plasma ($\Phi_{int} = 25,2 \text{ cm}$, $h = 46,7 \text{ cm}$, $V_{total} = 23,3 \text{ L}$).	48
Figura 20. Aparato experimental para obtenção dos espectros de emissão.	49
Figura 21. Corrente e tensão em função da potência aplicada na tocha de plasma ($Q_{Ar} = 10 \text{ L min}^{-1}$).	50
Figura 22. Espectro Raman do material sólido produzido na reforma do metano por plasma térmico ($Q_{Ar} = 15 \text{ L min}^{-1}$, $[\text{CH}_4] = 10,0 \%$ e $P = 4,5 \text{ kW}$).	55
Figura 23. Imagem do material sólido produzido na reforma do metano por plasma, obtida pelo microscópio eletrônico de varredura; 23a) ampliação de 1000 vezes e 23b) ampliação de 4000 vezes.	56
Figura 24. Espectro de SEM-EDS obtida do material sólido produzido na reforma do CH_4 por plasma.	57
Figura 25. Composição da material sólido obtida através de análise de CHNS.	58
Figura 26. Perfil cromatográfico dos produtos sólidos adsorvidos no negro de fumo utilizando tolueno como fase extratora. Picos identificados: (1) acenaftileno; (2) bibenzil; (3). fluoreno, (4) antraceno; (5) ciclopenta[def]fenantreno; (6) pireno.	59

- Figura 27.** Perfil cromatográfico dos gases: A - impurezas de hidrocarbonetos e sulfetos contidas no cilindro de CH_4 ; B – plasma ligado somente com argônio; C - análise do CO_2 contido no cilindro e D - análise dos gases produzidos após o tratamento por plasma; a identidade dos picos enumerados é mostrada nas Tabelas VI e VII.65
- Figura 28.** Efeito da potência aplicada na percentagem de conversão do metano e dióxido de carbono.71
- Figura 29.** Efeito da concentração de metano na conversão do metano e dióxido de carbono ($[\text{CO}_2]_{\text{inicial}} = 7,0 \%$).72
- Figura 30.** Efeito da concentração de CO_2 na conversão do metano e dióxido de carbono ($[\text{CH}_4]_{\text{inicial}} = 8,0 \%$).74
- Figura 31.** Perfil cromatográfico da mistura após a reforma obtida na coluna Poropak Q; (1) ar atmosférico; (2) metano; (3) dióxido de carbono e (4) C_2H_2 ?.75
- Figura 32.** Cromatograma da mistura após a reforma obtida na coluna de peneira molecular 5A; (1) hidrogênio e (2) monóxido de carbono.76
- Figura 33.** Espectro de emissão do jato de plasma de Ar entre 180 e 890 nm ($Q_{\text{Ar}} = 20 \text{ L min}^{-1}$ e potência aplicada = 1,0 kW).81
- Figura 34.** Espectro de emissão das linhas de Argônio I de 680 a 820 nm ($Q_{\text{Ar}} = 20 \text{ L min}^{-1}$ e potência aplicada = 1,0 kW).82
- Figura 35.** Gráfico de Boltzmann para linha de Ar I ($Q_{\text{Ar}} = 20 \text{ L min}^{-1}$ e potência aplicada = 1,0 kW).83
- Figura 36.** Efeito da potência aplicada na temperatura axial média do plasma de Ar ($Q_{\text{Ar}} = 20 \text{ L min}^{-1}$).84
- Figura 37.** Efeito da vazão de argônio na temperatura axial média do plasma ($P = 0,5 \text{ kW}$).85
- Figura 38.** Perfil da temperatura próxima a parede do reator em função da potência aplicada na tocha ($Q_{\text{Ar}} = 20 \text{ L min}^{-1}$).86

- Figura 39.** Concentração de hidrogênio produzido na decomposição da água por plasma térmico em função do tempo. ($Q_{Ar} = 20 \text{ L min}^{-1}$).87
- Figura 40.** Espectro no infravermelho dos produtos gasosos obtidos a partir da decomposição de água (potência aplicada = 1,0 kW e $Q_{Ar} = 20 \text{ L min}^{-1}$).88

Lista de Tabelas

Tabela I. Composição do biogás produzido em diferentes processos.	26
Tabela II. Comparação das tecnologias possíveis para a separação de sulfeto de hidrogênio do gás natural.	29
Tabela III. Características da fonte de corrente contínua.	39
Tabela IV. Parâmetros espectroscópicos para linhas do Ar I.	52
Tabela V. Nome e Estrutura molecular dos compostos identificados por GC-MS.	60
Tabela VI. Impurezas contidas no cilindro de metano em níveis traço.	66
Tabela VII. Intermediários produzidos na reforma do biogás por plasma térmico.	68
Tabela VIII. Comparação da habilidade de conversão de diferentes plasmas.	77
Tabela IX. Números de onda de moléculas contidas na atmosfera.	89

Lista de Símbolos e Abreviações

$\Delta_r H^\circ$	entalpia padrão de reação
λ_{ki}	comprimento de onda da linha espectral emitida na transição $k \rightarrow i$
ν_{ki}	frequência da linha espectral emitida na transição $k \rightarrow i$
$\sum \Delta H_{f, produtos}$	calor de formação dos produtos individualmente
$\sum \Delta H_{f, reagentes}$	calor de formação dos reagentes individualmente
$\Delta_r C_p^\circ$	diferença entre as capacidades caloríficas molares dos produtos e reagentes, nas condições padrões
X_{CH_4}	porcentagem de conversão do metano
X_{CO_2}	porcentagem de conversão do dióxido de carbono
E_{cal}	energia teórica consumida para a reação de reforma
A_{ki}	probabilidade de transição entre os níveis i e k
CHNS	análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
CTE	equilíbrio termodinâmico completo
d	profundidade da fonte emissora
E	habilidade de conversão
E_k	nível de energia do estado excitado
EPA	Agência de Proteção Ambiental
g	peso estatístico do estado atômico k
GC-MS	gasosa acoplada ao detector de espectrometria de massas
GC-TCD	cromatografia gasosa acoplada ao detector de condutividade térmica
GNV	gás natural veicular
I	corrente
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	Infravermelho
J	momento angular total
k	constante de Boltzmann
LTE	equilíbrio termodinâmico local

n_a	concentração total de átomos e íons
n_{ai}	concentração ou densidade de átomos neutros no nível i e a
P	potência aplicada
PAH's	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
ppm	parte por milhão
SEM-EDS	microscópio eletrônico de varredura acoplado ao detector de energia dispersiva
SPME	micro extração em fase sólida
T	temperatura
UV-Vis	Ultravioleta- visível
V	tensão
Z_a	função de partição
ε	eficiência da reação

Resumo

Atualmente o gás hidrogênio (H_2) é tido como o combustível do futuro, no entanto os processos de obtenção deste gás ainda são os convencionais, tais como, reforma a vapor e oxidação parcial, acompanhados da emissão de muitos poluentes atmosféricos, como o CO , CO_2 e NO_x . Neste trabalho, estudou-se a produção de H_2 , negro de fumo e gás de síntese (mistura de $CO + H_2$) por plasma térmico empregando-se argônio como gás de plasma e utilizando metano, biogás (mistura de CH_4 e CO_2) e água como matéria-prima no processo. A tocha de plasma usada para ionização do argônio foi de arco elétrico não transferido com fonte elétrica de corrente contínua (DC). A tocha de plasma foi acoplada a uma câmara de plasma e na saída da câmara foram instalados analisadores de gases e amostradores para coleta. A temperatura do jato de plasma foi medida com auxílio do gráfico de Boltzmann. Os gases foram caracterizados e quantificados por cromatografia gasosa acoplada ao detector de condutividade térmica (GC-TCD), cromatografia gasosa acoplada ao detector de espectrometria de massas (GC-MS) e analisador de gases com célula eletroquímica e de infravermelho. O hidrogênio produzido na decomposição da água foi quantificado *online* por monitores de hidrogênio. O material sólido produzido no processo foi caracterizado por espectroscopia Raman, microscópio eletrônico de varredura acoplado ao detector de energia dispersiva (SEM-EDS) e análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS). O espectro de emissão do argônio foi feito com auxílio de um espectrômetro óptico de emissão. Os espectros Raman do material produzido na reforma do metano apresentaram as bandas G e D, evidenciando a produção de carbono com estrutura amorfa típica destes materiais. Imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram que os materiais apresentam organização estrutural típica de negro de fumo (forma amorfa) e a presença de estruturas de tamanhos variados, desde algumas dezenas de nanômetros até alguns micrometros. A composição do material sólido produzido foi de 81 % de carbono, 1 % de hidrogênio e 18 % de ferro e tungstênio, evidenciado pelas análises de CHNS e MEV-EDS. As análises de GC-MS mostraram a formação de uma série de compostos policíclicos aromáticos (PAH's), que são intermediários na formação de carbono sólido através de mecanismos em fase gasosa. No processo de reforma do biogás, o aumento da potência aplicada aumentou a conversão do metano e do dióxido de carbono na faixa em que o plasma é estável (entre 3,0 e 4,5 kW). Quando a $[CO_2] = 7,0 \%$ e variando-se a $[CH_4]$ de 4,0 a 12,0 %, houve diminuição da conversão de CO_2 . A partir de 9,0 % de $[CH_4]$ a conversão do CH_4 também diminuiu, acompanhada pela formação de carbono sólido. Por outro lado, o aumento da $[CO_2]$ na mistura reacional diminuiu a formação de carbono sólido e aumentou a conversão tanto de CO_2 quanto de CH_4 até a razão $[CO_2]/[CH_4] = 1,3$; o aumento da razão $[CO_2]/[CH_4]$ superior a 1,3 provocou a formação de carbono sólido e diminuição da conversão de ambos os gases da mistura. A viabilidade de produção de hidrogênio através da decomposição da água por plasma foi demonstrada pela medida *online* da concentração de hidrôgenio produzida. A temperatura do jato de plasma medida experimentalmente aumentou com o aumento da potência aplicada e do fluxo de gás de plasma.

Abstract

Nowadays, hydrogen (H_2) is considered the future fuel, although, the processes for obtaining it are still based on the conventional methods such as steam reform and partial oxidation, releasing many atmospheric pollutants, like CO , CO_2 e NO_x . In this work, the production of H_2 , carbon black and synthesis gas by argon thermal plasma via degradation of methane, biogas (CH_4 e CO_2 mixture) and water were studied. The argon plasma torch used was a non transferred arc type with a direct current (DC) power supply. The plasma torch was attached to a plasma chamber and in the flue gas exit was installed either gas analyzers or sampling cells. The plasma jet temperature was obtained from the argon emission spectra using an optic device by applying the well known Boltzmann plot. The gases were characterized and quantified by gas chromatography with a thermal conductivity detector (GC-TCD), a gas chromatography attached to a mass spectrometer detector (GC-MS) and gas analyzer equipped with both electrochemical and infrared detectors. The produced hydrogen in the water decomposition was quantified online by hydrogen monitors. The solid material produced in the process was characterized by Raman spectroscopy, scanning electron microscopy attached to a dispersive energy detector (SEM-EDS), and elemental analyses for carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur (CHNS). The Raman spectra of the solid material produced from the methane reforming process showed G and D bands, typically from the amorphous structure of carbon black. Scanning electron microscopy images revealed that the solid material show a structural organization typical of carbon blacks (amorphous form) and the presence of particles from a variety of sizes, ranging from tenths of nanometers to a few micrometers. The solid material composition obtained from CHNS and MEV analysis was 81 % carbon, 1 % hydrogen, and 18 % of iron and tungsten. The GC-MS analysis of carbon black obtained from a solid microextractions showed a series of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's), which are considered precursors on the carbon black formation through gaseous phase mechanisms. On the biogas reform, the increase in applied power from 3.0 to 4.5 kW showed an increase on both methane and carbon dioxide conversion. When $[CO_2] = 7.0\%$ and varying $[CH_4]$ from 4.0 to 12.0 %, there was a decrease of CO_2 conversion. From $[CH_4]$ higher than 9 % the CH_4 conversion also decreased, followed by the production of solid carbon. On the other hand, by increasing the $[CO_2]$ in the reaction mixture decreased the solid carbon formation and increased both CO_2 and CH_4 conversion, until $[CO_2]/[CH_4] = 1.3$; the further increase of the $[CO_2]/[CH_4]$ ratio induced a solid carbon production and also the decrease on the conversion of both gases. The viability of hydrogen production through water decomposition by thermal plasma was demonstrated by the online hydrogen concentration measurement. The plasma jet temperature measured experimentally increased with increasing both applied power and plasma gas flow rate.

1. Motivação para o estudo

Os modelos climáticos que evidenciam o aquecimento global levam em conta a contribuição de uma série de fatores que afetam a elevação da temperatura no planeta. No modelo proposto por Hansen *et al.*¹, as influências consideradas nas alterações climáticas entre 1880 e 2003 foram os gases causadores do efeito estufa, ozônio, vapor d'água estratosférico, aerossóis troposféricos (sulfatos, nitratos, fuligem, e carbono orgânico), o efeito indireto parametrizado dos aerossóis nas nuvens, aerossóis vulcânicos, radiação solar, efeito da fuligem no gelo e na neve e a mudança na utilização do solo. Em outro estudo, Hansen *et al.*² mostraram que o dióxido de carbono (CO₂) é a maior fonte antropogênica de influência climática, seguida pelo metano (CH₄), sendo ambos os gases causadores do efeito estufa. Foi concluído pelos autores que o risco oferecido pela mudança climática global e as implicações do uso de combustíveis fósseis não são ainda reconhecidos pelos órgãos governamentais, como mostrados pelos planos atuais de construção de usinas termoeletricas sem a captura ou sequestro do dióxido de carbono.¹

Estas evidências atuais indicam que os métodos de produção industrial atuais, acompanhados pela emissão de poluentes, não são compatíveis com o desenvolvimento sustentável da sociedade. Deste modo, é de extrema importância o estudo de técnicas alternativas viáveis para produção de matéria-prima e transformação de energia de maneira sustentável, ou seja, sem emissão destes compostos na atmosfera.

A proposta deste trabalho é o emprego de plasma térmico de argônio na degradação de gases do efeito estufa para obtenção de matéria-prima (negro de fumo, hidrogênio e gás de síntese), de maneira ambientalmente viável. O plasma térmico, embora consuma energia elétrica em sua produção, a conversão de energia elétrica em energia térmica no processo é de 70 a 80 %, ³ justificando sua utilização. Também, variáveis como composição dos reagentes e produtos podem ser facilmente controladas nos processos por plasma, garantindo uma produção limpa de maneira simples. Outro atrativo do processo por plasma é a condução de reações não viáveis pela química convencional.

Os produtos de interesse produzidos por reações induzidas por plasma foram o hidrogênio, negro de fumo (forma alotrópica do carbono) e gás de síntese (mistura de monóxido de carbono e hidrogênio), obtidos a partir da água, metano e biogás (mistura de dióxido de carbono e metano). O negro de fumo é matéria-prima importante na composição de pneus e tintas para impressoras.⁴ O hidrogênio é o combustível que possui a maior densidade energética ($\Delta_r H^0 = -121 \text{ kJ g}^{-1}$) e sua oxidação leva à formação de vapor d'água, podendo ser utilizado em motores de combustão interna e células de combustível. As aplicações do gás de síntese incluem a síntese de metanol e hidrocarbonetos via síntese Fisher-Tropsch, extração de metais a partir de seus minérios e como combustível em diferentes tipos de células de combustível. Recentemente, a célula combustível tem sido considerada alternativa sustentável de geração de energia com elevada eficiência, uma vez que pouca energia é desperdiçada como calor na reação eletroquímica, comparando-se ao processo de combustão usual.⁵

Em suma, o trabalho objetiva colaborar com o estudo de novas técnicas de redução de emissões através da degradação de gases do efeito estufa para geração de matérias-primas que também contribuem sustentavelmente para o desenvolvimento. Este trabalho foi desenvolvido majoritariamente em laboratórios de duas instituições: uma parte no Depto. de Engenharia Física da Universidade McMaster em Hamilton, Ontário, Canadá e outra parte no Depto. de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

2. Introdução

2.1. Plasma

O plasma é um gás ionizado, classificado como o quarto estado da matéria. O termo “ionizado” significa que pelo menos um elétron não está ligado ao átomo ou molécula, convertendo-os em íons positivamente carregados. Com o aumento da temperatura, as moléculas tornam-se mais energéticas (aumentado os movimento de translação, vibração e rotação) e a matéria é transformada na sequência: sólido, líquido, gás e finalmente plasma, o que justifica o termo “quarto estado da matéria”.⁶

As cargas elétricas livres (elétrons e íons) fazem o plasma ser eletricamente condutor (às vezes ainda mais que cobre e ouro) e responder fortemente aos campos eletromagnéticos. O gás ionizado é geralmente chamado de plasma, quando é eletricamente neutro (i.e., a densidade eletrônica é balanceada por íons positivos) e contém um número significativo de partículas eletricamente carregadas, suficiente para afetar suas propriedades elétricas e comportamento. Além de serem importantes em nossa vida cotidiana em muitos aspectos, estima-se que a matéria na forma de plasma constitui 99% do universo.⁶

O termo plasma foi introduzido pela primeira vez por Irving Langmuir em 1928. O termo foi empregado devido à forte interação dos multicomponentes do gás ionizado que lembraram o autor do plasma sanguíneo. Langmuir escreveu: “Exceto perto dos eletrodos, em que a densidade eletrônica é baixa, o gás ionizado contém íons e elétrons em quantidades aproximadamente iguais, e desse modo, a carga espacial é muito pequena. Devemos utilizar o nome plasma para descrever esta região contendo íons e elétrons balanceadamente”. Não há muita confusão entre o quarto estado da matéria (plasma) e o plasma sanguíneo; provavelmente, a única exceção é o processo de coagulação sanguínea assistida por plasma, em que os dois conceitos se encontram.⁶ O termo plasma é também referido como “descarga elétrica”, “descarga gasosa” ou “descarga luminescente”.

O plasma pode ser produzido naturalmente, por exemplo; por relâmpagos, pela aurora boreal, ou artificialmente em processos que vão desde lâmpadas fluorescentes às tochas de plasma. Esta grande variedade de formas de produzir plasma possui características diferentes e antes de detalhar estas características é necessário o entendimento de como o plasma é criado em laboratório.

Imaginemos a seguinte situação: dois eletrodos ligados a fonte de potência externa contidos num sistema hermeticamente fechado e pressão suficientemente baixa. À medida que se aumenta a tensão da fonte, elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico entre os eletrodos, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons e elétrons até que uma corrente elétrica seja estabelecida entre os eletrodos, gerando a descarga elétrica. De acordo com as características de tensão e corrente, a descarga elétrica é definida de forma diferente como mostrado na Figura 1.⁴

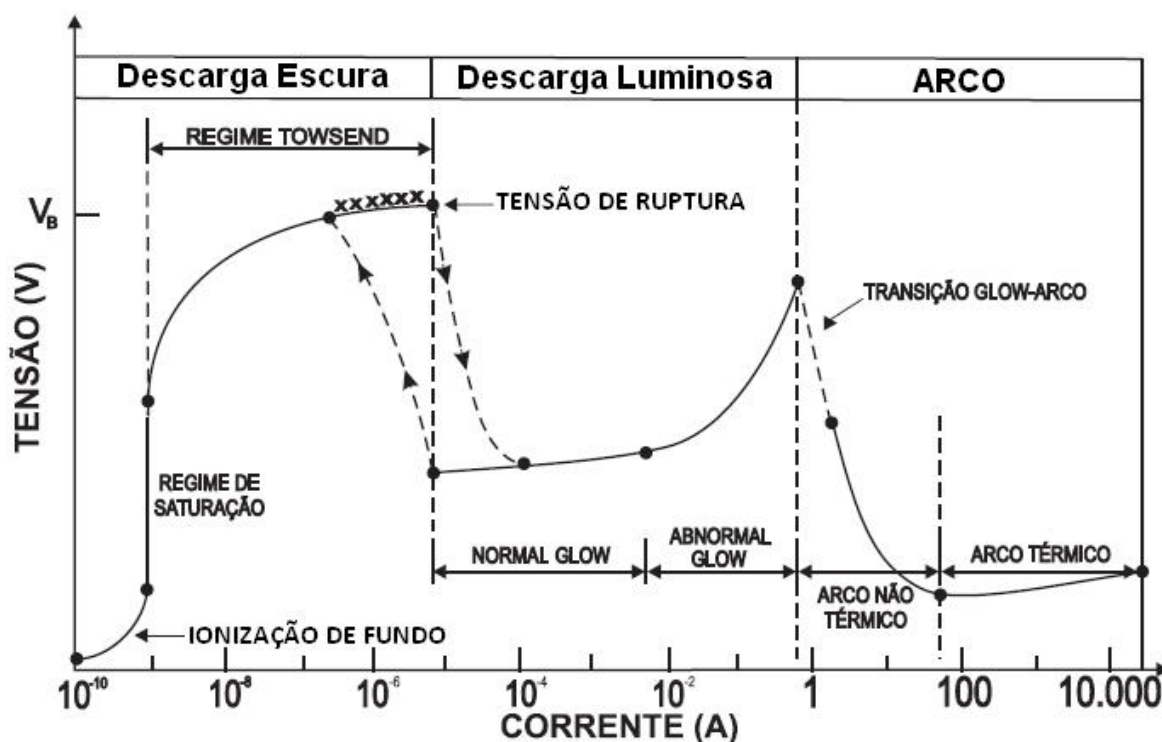


Figura 1. Evolução da curva de descarga elétrica em plasmas.⁴

A curva mostrada na Figura 1 apresenta três regiões de descargas: descarga escura (*dark*), descarga luminosa (*glow*) e descarga de arco. A primeira região da curva refere-se à descarga escura, a qual é proporcional apenas à velocidade com que os íons e elétrons movem-se para os

eletrodos. O termo descarga escura é devido à descarga não ser perceptível aos olhos. Nestas condições a condutividade do gás depende da velocidade de produção de íons e elétrons, do coeficiente de recombinação e da mobilidade das cargas. À medida que a tensão aumenta, aumentará também a velocidade das partículas carregadas, que serão neutralizadas nos eletrodos. Isto aumenta o coeficiente de recombinação e, conseqüentemente, decresce a taxa de aumento da corrente com a tensão.⁴

Se o ritmo de produção dos íons e elétrons permanecer constante ao se aumentar a tensão, chega-se à condição limite, em que todos os íons e elétrons alcançam os eletrodos antes que tenham tempo de recombinar-se, gerando assim uma corrente de saturação. Se depois de alcançada a saturação, continuarmos aumentando a tensão entre os eletrodos, a corrente voltará a aumentar, porque os elétrons possuem energia suficiente para ionizar outros átomos e produzir elétrons adicionais, aumentando a intensidade do campo elétrico, levando a um aumento exponencial da corrente como função da tensão. Isso provoca uma avalanche de cargas denominada efeito *corona*, devido à concentração do campo elétrico sobre um ponto da superfície ou sobre as bordas do eletrodo, e uma tensão de ruptura (*breakdown*, V_B) surge como resposta do circuito externo a esta variação brusca de corrente. A descarga entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura é denominada de descarga *Townsend*. Na região central da curva, partículas como íons, fótons e partículas neutras começam a bombardear o cátodo, produzindo elétrons secundários que vão tornar a descarga auto-sustentada. Os elétrons secundários são então acelerados e interagem com os átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares íons-elétrons através de colisão inelástica. Os íons são acelerados para o cátodo e produzem novos elétrons secundários. Este processo continua até que a descarga se torne auto-sustentada⁴.

Nesta condição, o gás torna-se brilhante e há queda de tensão até o patamar mínimo. Essa região da descarga é chamada de *normal glow*. A corrente nessa descarga aumenta abruptamente para satisfazer ao circuito externo. Se a tensão for aumentada ainda mais, maior intensidade de corrente é observada e a densidade de corrente torna-se uma função da tensão para uma pressão constante. Esta região é chamada de região *abnormal glow* ou anômala e é usada em processos de deposição por plasma. O termo *glow* é usado, pois um brilho luminoso começa a ser observado.

Na última região da curva mostrada na Figura 1, para valores de corrente superiores ao valor máximo da descarga anômala, o aquecimento do cátodo será substancial e a emissão termiônica contribuirá sensivelmente para o aumento da corrente, fazendo com que a descarga

seja mantida a baixa tensão e alta corrente, originando o arco elétrico. Esta última região é de interesse para este trabalho, em que o plasma pode deixar de ser “frio” e passa a ser “térmico”.⁴

De acordo com a temperatura, os plasmas são classificados como: plasmas de alta temperatura e plasmas de baixa temperatura. Os primeiros, para temperaturas acima de 70.000 K, são os plasmas de interesse para a fusão termonuclear controlada.⁴ Já os plasmas de baixa temperatura (de 2000 a 50000 K) dividem-se em plasmas térmicos e plasmas frios. Os plasmas térmicos estão em equilíbrio termodinâmico, ou seja, a temperatura dos elétrons é igual à temperatura das partículas pesadas ($T_e \approx T_g$), estando estas temperaturas associadas à energia cinética das partículas. É o que ocorre nos plasmas térmicos de arco elétrico. Já os plasmas frios são caracterizados pelo não equilíbrio termodinâmico ($T_e \gg T_g$). Como a temperatura T_g está perto da temperatura ambiente, estes plasmas são chamados plasmas “frios”. É o caso da lâmpada fluorescente. Os plasmas criados em laboratórios não apresentam distribuição homogênea de suas propriedades (por exemplo, temperatura, radiação e densidade) e neste caso o equilíbrio termodinâmico passa a ser o equilíbrio termodinâmico local (LTE). Se as propriedades citadas fossem homogêneas, o equilíbrio termodinâmico seria o equilíbrio termodinâmico completo (CTE), mas para ser obtido em laboratório é necessário que as paredes do reservatório onde o plasma e a radiação se encontrem estejam a mesma temperatura, e não existe material que suporte temperaturas tão altas.

O plasma é amplamente empregado na prática. O plasma oferece 3 características e atrativas importantes para aplicações em química e áreas afins:⁶

- (1) As temperaturas de alguns componentes do plasma e a densidade energética podem significativamente exceder aquelas em tecnologias químicas convencionais;
- (2) Os plasmas são capazes de produzir alta concentração de espécies químicas ativas (elétrons, íons, átomos e radicais, estados excitados e fótons de diferentes comprimentos de onda);
- (3) Os sistemas de plasma podem estar longe do equilíbrio termodinâmico, fornecendo altas concentrações de espécies químicas ativas e mantendo a temperatura do *bulk* próxima a temperatura ambiente. Estas características permitem uma intensificação significativa dos processos químicos convencionais, aumentando sua eficiência e estimulando reações químicas que seriam impossíveis pela química convencional.⁶

Para gerar o plasma em laboratório são necessários basicamente: uma fonte de potência elétrica, eletrodos e um reator. Existe uma infinidade de formas de se combinar estes elementos, estas formas combinadas dão origem ao equipamento utilizado para gerar o plasma (*plasmatron*). O tipo de plasma de interesse para este trabalho é o gerado a partir do arco elétrico e suas características tensão-corrente estão na terceira região da curva de descarga apresentada na Figura 1. As tochas de plasma são equipamentos que permitem a operação nestas condições e o plasma gerado obedece à condição LTE com exceção da sua periferia. Para este trabalho foi utilizada uma tocha de plasma com descarga DC e argônio como gás de plasma.

2.1.1. Determinação da temperatura de um arco elétrico

A temperatura média do arco elétrico usado como fonte de excitação à pressão atmosférica é igual à temperatura média do gás. As condições do arco podem ser consideradas como estado de equilíbrio térmico; portanto todas as definições de temperatura levam ao mesmo resultado numérico. Em fontes fora do equilíbrio, diferentes definições irão, em geral, levar a diferentes valores numéricos do parâmetro.⁷

Cada temperatura descreve um aspecto distinto do estado físico do sistema. As condições de um gás atômico podem ser caracterizadas por quatro diferentes tipos de temperatura:

- 1) A temperatura do elétron, determinada pela energia cinética dos elétrons,
- 2) A temperatura do gás, definida pela energia cinética de átomos neutros,
- 3) A temperatura de excitação, que descreve a população de vários níveis de energia,
- 4) A temperatura de ionização, que governa o equilíbrio de ionização.

Em geral, em um gás atômico as temperaturas de translação, excitação e ionização são conhecidas. Em gases moleculares, as temperaturas associadas ao equilíbrio de dissociação e dos estados vibracional e rotacional devem ser acrescentadas.⁷

Na descarga, as diferenças numéricas entre várias temperaturas dependem principalmente da força do campo elétrico (E) e da pressão do gás (p), através da razão p/E . Em pressões

reduzidas e/ou campos magnéticos fortes, a temperatura do elétron é alta, enquanto a temperatura do gás é baixa. Com a força do campo atenuada e/ou a pressão é aumentada, a temperatura do elétron diminui e a temperatura do gás aumenta. Finalmente todas as temperaturas se tornam numericamente iguais quando o sistema atinge o estado de equilíbrio térmico. Esta afirmação é verdadeira em um arco a pressão atmosférica. Para o caso de uma faísca, foi mostrado que a temperatura de excitação e ionização é igual à temperatura do elétron T_e (4000 -5000 K); portanto a lei de Boltzmann e a relação de Saha se aplicam à faísca se a temperatura do elétron for o parâmetro empregado.⁷

No arco, há sempre um declínio radial da temperatura que fundamentalmente interfere no equilíbrio térmico. Entretanto se a mudança de temperatura ao longo de um percurso livre médio for pequena em comparação à temperatura média da região, a influência do gradiente de temperatura nas condições de equilíbrio pode ser negligenciada. Em um arco à pressão atmosférica o percurso livre médio de vários tipos de processos é pequeno e, portanto, a queda de temperatura não causa nenhuma dificuldade. Geralmente é considerado cada elemento de volume separadamente e as condições de equilíbrio denotadas em uma fonte não-homogênea como equilíbrio termodinâmico local (LTE).⁷

O método usado neste trabalho para medida de temperatura foi totalmente baseado na suposição de que átomos, íons e moléculas das espécies termiônicas em diferentes níveis energéticos seguem a distribuição de Boltzmann. Para melhor compreensão dos princípios da distribuição, escreve-se primeiramente a equação da intensidade absoluta de uma linha espectral (I_{ki}), envolvendo a transição de um estado superior k para um nível inferior i :

$$I_{ki} = \frac{d}{4\pi} A_{ki} n_{ai} h \nu_{ki} \quad (1)$$

Em que d é a profundidade da fonte emissora, A_{ki} é a probabilidade de transição entre os níveis i e k , n_{ai} é número total ou densidade de átomos neutros no nível i e ν_{ki} é a frequência da linha espectral emitida na transição $k \rightarrow i$.

Em segundo lugar, devemos escrever a distribuição de Boltzmann:

$$n_{ai} = n_a \frac{g_k}{Z_a} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (2)$$

Z_a é a função de partição, e representa a soma sobre todos os estados de um átomo em particular. Esta somatória leva em conta todos os possíveis estados de uma partícula. O termo n_a é a concentração total de átomos e íons. O termo g_k se refere ao peso estatístico do estado atômico k . O peso estatístico pode ser calculado a partir do momento angular total (J) do átomo de argônio, em que $g = 2J + 1$. E_k é o nível de energia do estado excitado, T é a temperatura de excitação e k é a constante de Boltzmann.⁸

Substituindo a equação anterior (2) em (1) e omitindo o índice a que é uma generalização:

$$I_{ki} = \frac{d}{4\pi} A_{ki} h \nu_{ki} n \frac{g_k}{Z} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (3)$$

Colocando logaritmos em ambos os lados e rearranjando:

$$\ln \frac{I_{ki}}{g_k A_{ki} \nu_{ki}} = -\frac{E_k}{kT} + \ln \frac{n}{Z} + \ln \frac{dh}{4\pi} \quad (4)$$

Aplicando a equação a um grupo de linhas espectrais emitida por átomos, íons ou moléculas do mesmo tipo, vemos que $\ln(I_{ki}/g_i A_{ki} \nu_{ki})$ é uma função linear de E_k desde que n e Z são constantes, e possuem o mesmo valor para todas as linhas envolvidas. Consequentemente, para uma série de linhas espectrais de um tipo particular de átomo, íon ou molécula, se $\ln(I_{ki}/g_i A_{ki} \nu_{ki})$ ou $\ln(I_{ki} \lambda_{ki}/g_i A_{ki})$ for plotado contra a energia de excitação correspondente, uma reta com coeficiente angular proporcional a $1/T$ será obtida, desde que a auto absorção seja negligenciada.⁸

2.1.2. Tochas de plasma

As tochas de plasma são equipamentos que utilizam o arco elétrico para converter energia elétrica em energia térmica. No arco elétrico livre, o processo de troca de calor entre o arco e o gás ambiente se dá por convecção natural, enquanto no arco elétrico confinado a troca é por

convecção forçada, muito mais eficiente que a natural, dessa forma, nas tochas de plasmas o arco é confinado. O princípio de operação destas tochas é basicamente o mesmo. Consiste na passagem de um gás através do arco elétrico confinado, dentro de um canal, onde as moléculas do gás recebem energia suficiente para serem ionizadas, gerando assim o plasma. Há basicamente três métodos para ionizar um gás: ionização térmica, ionização de campo e ionização por bombardeamento de radiação de alta energia.⁴ São características das tochas de plasma:⁴

- Alta temperatura do arco: 20000 K;
- Alta eficiência de conversão de energia elétrica em térmica: de 70 a 80%;³
- Utilização de quaisquer gases: oxidantes, neutros ou redutores;
- Alta entalpia da vazão de plasma;
- Alta densidade energética;
- Alta condutividade térmica da vazão de plasma.

Basicamente os elementos que compõem as tochas de plasma são:

- Eletrodos: cátodo e ânodo;
- Tubo para a passagem do gás, geralmente o ânodo;
- Câmara de entrada do gás (câmara de vórtice);
- Sistema de estabilização do arco;
- Sistema de refrigeração dos eletrodos.

Cada um destes elementos possui configurações variadas que, combinados, permitem que uma grande variedade de modelos de tochas (plasmatrões) seja construída, cada um satisfazendo uma aplicação tecnológica específica. Basicamente as tochas podem ser classificadas de acordo com:

O arco:

- Não-transferido: é aquele em que o ânodo e cátodos estão na tocha e o arco fica confinado dentro dela (Figura 2a). As tochas de plasmas de arco não-transferido possuem maior diversidade de aplicação como: fusão, refino, redução, deposição, pirólise⁹ e auxílio de reações químicas;
- Transferido: é aquele em que o cátodo está na tocha, mas o ânodo está na carga a ser fundida ou tratada. O arco sai da tocha e se fecha num material externo (Figura 2b). As tochas de plasmas de arco transferido são, em geral, utilizadas para corte;
- Sobreposto: quando duas ou mais tochas são combinadas e interligadas por uma fonte de potência, normalmente alternada, através do plasma. As tochas podem ser ligadas aos

pares, de acordo com a Figura 2c, ou ainda em três formando um sistema trifásico, também chamado de tocha trifásica.⁴ Este tipo de tocha é utilizado quando altas potências são necessárias.

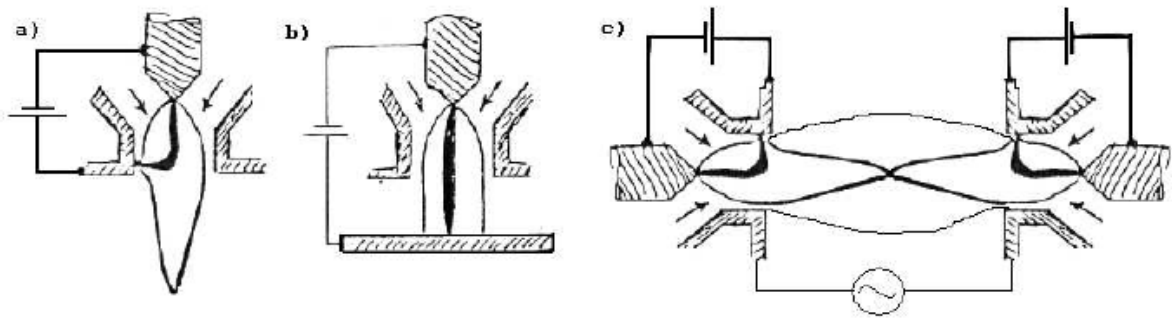


Figura 2. Esquemas dos tipos de arco em tochas de plasma. a) arco não-transferido; b) arco transferido; c) arco sobreposto.⁴

Sistema de estabilização: responsável pela estabilização do arco, tanto radial quanto longitudinal, e pelo funcionamento estável da tocha contribuindo para a diminuição da erosão dos eletrodos e aumentando a vida útil destes.

- Estabilização por parede: geralmente um canal metálico de diâmetro constante. Neste sistema o arco é auto-estabelecido, uma vez estabelecido o seu comprimento. Ele será controlado pela vazão e tipo de gás empregado. As tensões de operação são medianas e o comprimento do arco é 10 a 15 vezes o diâmetro do canal (Figura 3a);
- Estabilização por parede segmentada: possui as mesmas características da estabilização por parede, porém o canal é constituído por diversas secções de material condutor e isolantes intercalados, de modo que se possa escolher a posição adequada para o ânodo. Desta forma o comprimento do arco é fixo. Este sistema permite a operação com altas tensões, aproximadamente 1000 V (Figura 3b);
- Estabilização por vórtice: em geral é utilizada em conjunto com as técnicas anteriores. Neste sistema o gás entra no canal em vórtice, criando um gradiente de pressão radial, com a menor pressão no centro, o que mantém o arco no centro do canal (Figura 3c);
- Estabilização magnética: também é utilizada juntamente com as técnicas anteriores. Neste caso um campo magnético externo é aplicado ao arco fazendo com que ele gire no próprio

eixo e se mantenha na região determinada pelo campo. Esta configuração ajuda a diminuir a taxa de erosão do ânodo (Figura 3d).

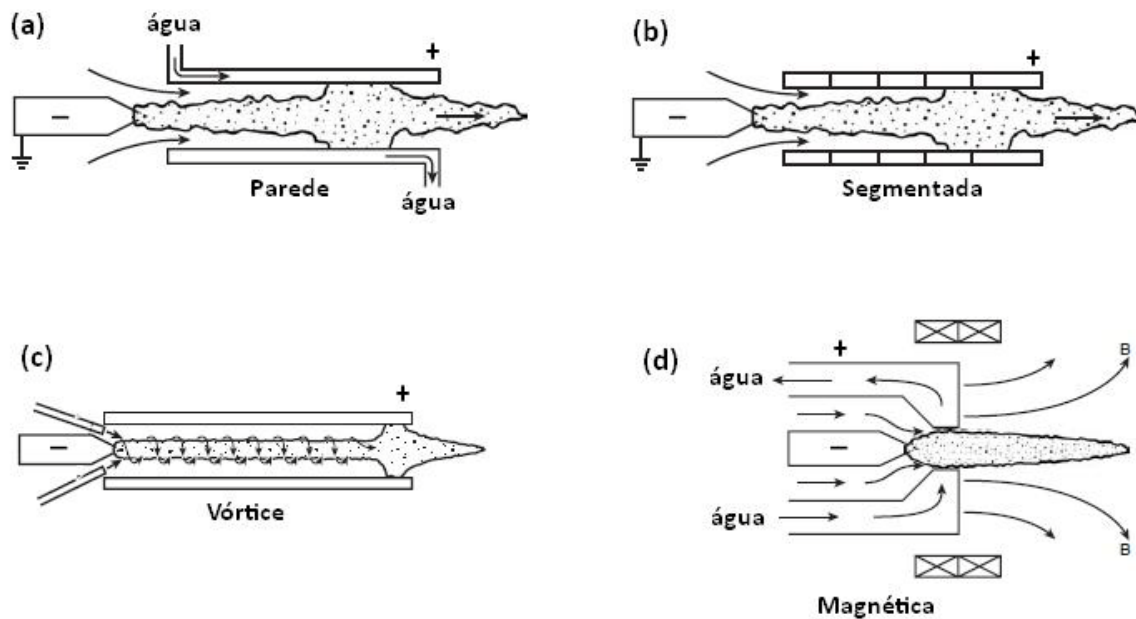


Figura 3. Esquemas dos tipos de estabilização do arco em tochas de plasma: (a) estabilização por parede; (b) estabilização por parede segmentada; (c) estabilização por vórtice; (d) estabilização magnética.⁶

As tochas de plasma também são classificadas de acordo com a curva característica tensão-corrente ($V - I$), em ascendentes e descendentes, como mostrado na Figura 4.

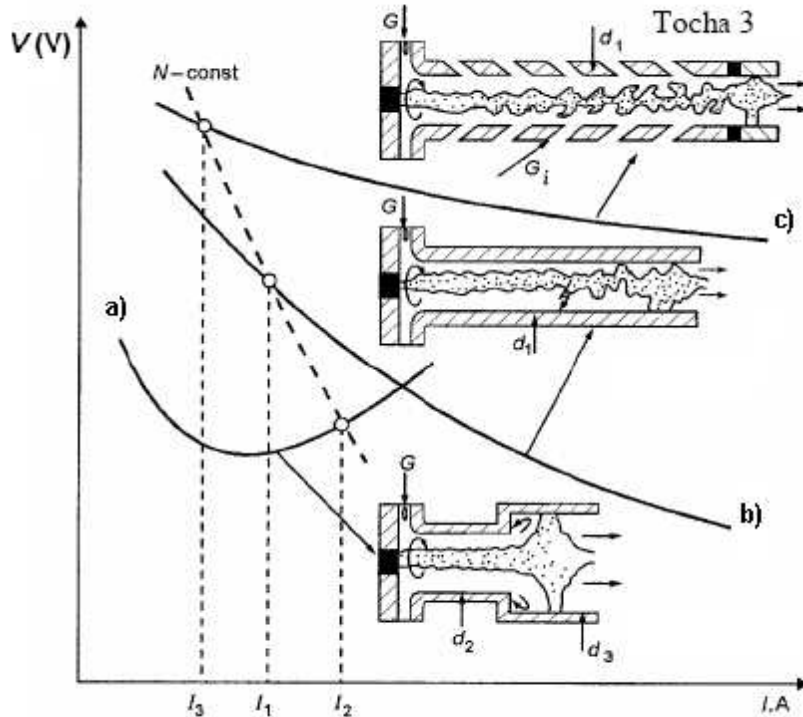


Figura 4. Classificação das tochas de plasma quanto as características da curva tensão-corrente ($V - I$); a) ascendente; b) descendente e c) descendente.⁴

Para um entendimento melhor da tocha de plasma é interessante a compreensão de como se dá a interação do fluxo de gás com o arco no interior da tocha. A representação esquemática é mostrada na Figura 5, em que se distinguem 4 regiões radiais: arco, camada térmica do arco, fluxo livre e camada limite turbulenta. Ao longo da direção longitudinal existem 5 regiões, em que:

- No ponto B a camada limite se encontra com a camada térmica. Até este ponto o fluxo é laminar ou helicoidal (vórtice).
- No ponto C a camada térmica atinge a parede. Até este ponto só há perda por radiação para a parede. O gás, entretanto, recebe calor desde o ponto A. A partir de C e mais intensamente a partir do ponto D, a parede recebe calor por convecção e condução.
- No ponto D é onde a camada limite alcança o arco. A turbulência da camada limite influi no comportamento do arco tornando-o caótico.

- No ponto E a região de forte desordem do arco atinge a parede. A partir do ponto E todo o gás está dentro da zona de turbulência e o arco pode sofrer ruptura.

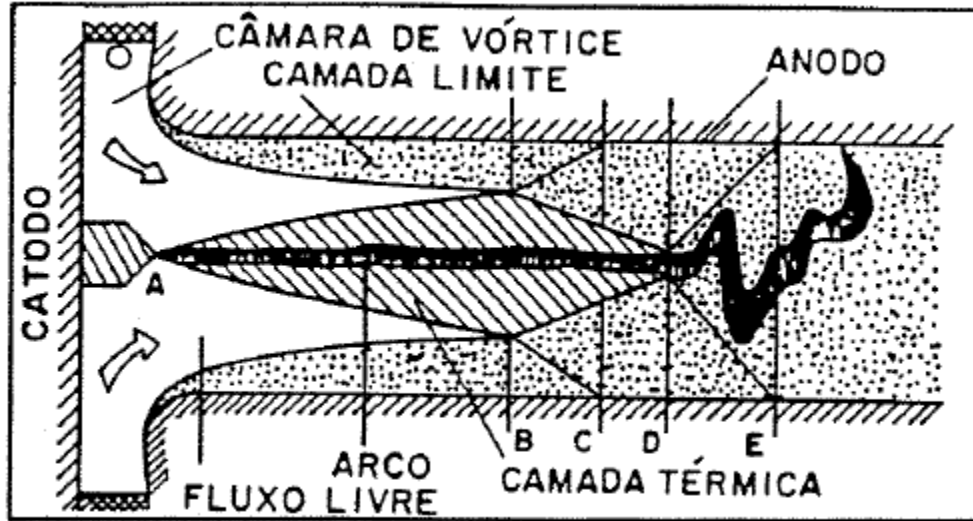


Figura 5. Interação do arco elétrico com o fluxo de gás e as paredes do canal.¹⁰

A estabilização do arco no interior do canal é, na prática, o ponto-chave para o bom funcionamento de uma tocha a arco. É necessário um controle sistematizado dos parâmetros de: vazão de gás, temperatura da água de refrigeração dos eletrodos (*pinch* térmico), e da tensão e corrente da fonte de potência que alimenta a tocha, pois esta deverá ter características de V-I, que combinados com a curva V-I do plasma, satisfaçam o critério de Kalfman:⁴

$$\frac{dV}{dI}|_{\text{plasma}} > \frac{dV}{dI}|_{\text{fonte}} \quad (5)$$

Ou seja, a operação da tocha de plasma num circuito elétrico, onde se tem uma fonte de potência, depende das características V-I estáticas tanto da fonte de potência quanto do plasma.

Podemos observar na Figura 6 as características V-I da fonte e do plasma. Existem dois pontos de intersecção denominados A e B, entre as curvas, sendo o ponto A instável e o ponto B estável. Se a vizinhança do ponto A for considerada (à esquerda na curva da tocha) a tensão da fonte correspondente for menor do que a requerida pelo arco; logo o arco se extinguirá, como mostra a seta. Já o ponto à direita de A, ocorre o contrário, a tensão da fonte é maior que a requerida pelo arco; logo, a corrente tenderá a aumentar, no sentido indicado pela seta, e,

portanto, o ponto A é instável. Analogamente, na vizinhança do ponto B (à esquerda na curva da tocha) a tensão da fonte correspondente é maior do que a requerida pelo arco; logo, o arco tenderá ao ponto de maior corrente (ponto B), como mostra a seta. Já à direita do ponto de B, ocorre o contrário, a tensão da fonte é menor que a requerida pelo arco, logo, a corrente tenderá a diminuir, no sentido do ponto B, como indicado pela seta. Logo, o ponto B é estável.⁴

Qualquer variação na vazão do gás, assim como nos outros parâmetros, acarretará em uma mudança nas características de cada curva fazendo com que não mais exista um ponto estável de operação. Por exemplo: se aumentarmos a vazão do gás a curva característica do plasma tenderá a “subir” (maiores tensões) separando-se da curva da fonte, e não haverá mais pontos de interseção entre as curvas, extinguindo o plasma.⁴

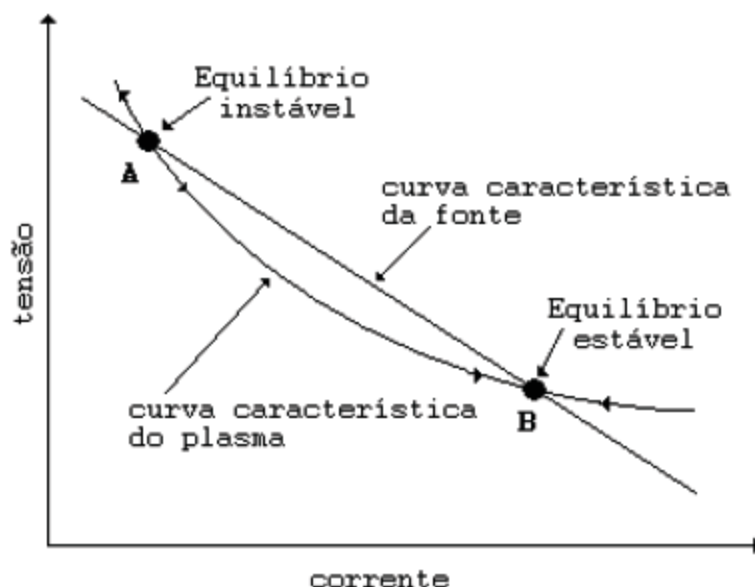


Figura 6. Estabilidade elétrica do ponto de operação do arco com característica descendente.

Com a melhor compreensão do plasma e como ele é produzido a partir de uma tocha, é possível relatar algumas das vantagens que fazem da tocha de plasma uma opção altamente atrativa para utilização no auxílio de reações químicas, entre elas:

- Possibilidade de serem obtidas altas temperaturas, altas eficiências de transformação de energia elétrica em térmica de quaisquer gases (neutros, oxidantes ou redutores) de uma maneira mais rápida e eficiente transferência de calor nos processos, alta entalpia, menor inércia térmica, baixíssimos níveis de consumo e emissão de gases (comparado a

combustão), sistemas mais compactos e de menor número de periféricos, plantas menores, maior flexibilidade, facilidade de automação, melhor qualidade do produto final, etc.

Neste trabalho foram empregados dois tipos distintos de tocha de plasma: uma de arco não-transferido estabilizada pelo vórtice para reforma do metano e do biogás e outra também de arco não-transferido estabilizada pela parede para a decomposição da água.

2.2. Hidrogênio

Cientistas consideram o hidrogênio um vetor energético importante devido ao seu baixo impacto ambiental (a combustão de hidrogênio resulta na produção de água), sua alta concentração de energia ($\Delta_r H^0 = -121 \text{ kJ g}^{-1}$) e a possibilidade de utilização em uma variedade de aplicações como em motores de combustão interna e células de combustível.⁵

O hidrogênio pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes primárias constituídas por hidrocarbonetos como combustíveis fósseis, intermediários químicos (produtos de refinarias, amônia e metanol) ou fontes alternativas como biomassa, biogás e resíduos. Outra maneira de produção hidrogênio é através da eletrólise da água, que usa energia elétrica para produzir a mistura de hidrogênio e oxigênio, podendo ser considerada como uma fonte de energia secundária. Entretanto, apesar das diversas maneiras de produção, apenas algumas são econômica e tecnicamente viáveis; por exemplo, algumas bactérias podem produzir hidrogênio, mas até o presente momento não é possível assumir que grandes quantidades de hidrogênio de qualidade industrial possam ser produzidas pela biomassa através do emprego de microorganismos.⁵

A reforma a vapor do gás natural, mostrada na equação 6 é responsável por aproximadamente três quartos da produção total do hidrogênio. O processo é baseado na reação entre vapor d'água e metano sobre catalisadores em elevadas temperaturas. Outros compostos contendo hidrocarbonetos são também apropriados para produção de hidrogênio, tais como gases de aterro sanitário e, em geral, todos os biogases produzidos por fermentação anaeróbica de resíduos e biomassa.



A reforma a vapor, responsável pela maior parte da produção de hidrogênio industrial^{5,11} é um processo endotérmico que requer altas temperaturas para uma boa conversão dos reagentes. Para obter tais temperaturas, a parte interna do reator é de 800-900 °C tipicamente. Os tubos preenchidos com catalisadores são imersos dentro da sessão radiante de um forno (reformador primário) onde o calor é trocado diretamente entre a chama e a parte externa do tubo.⁵ O emprego de catalisadores baseados em óxido de níquel oferece um bom desempenho e a composição de equilíbrio teórica difere muito pouco da composição do gás efluente. Estes catalisadores são bastante sensíveis à presença de algumas impurezas tais como compostos contendo enxofre, cloro e metais pesados. Os gases reagentes são, portanto, pré-tratados antes de serem injetados no reator para remoção de contaminantes.

Normalmente, os gases produzidos na equação 6 passam por outro processo para conversão do monóxido de carbono em mais hidrogênio, conforme a equação 7. Esta reação é conhecida como reação de deslocamento da água.



Esta reação aumenta o rendimento de hidrogênio total, como mostrado na equação global 8, também conhecida como reação de reforma. Dois reatores são geralmente empregados em série, separados através de uma etapa de resfriamento. O catalisador mais empregado é uma mistura de óxido de cromo e ferro, ativo em uma faixa entre 330 e 350 °C e é normalmente introduzido com a mistura gasosa na menor temperatura de operação possível (350 °C) visando maximizar a conversão de CO.



A purificação do hidrogênio pode ser feita, dependendo das condições, pela passagem da mistura gasosa em soluções próprias (absorção), pela passagem da mistura gasosa em membranas semipermeáveis ou peneiras moleculares (adsorção), pela destilação criogênica ou ainda reagindo-o com compostos metálicos especiais para formação de hidretos. Através da purificação, fluxos gasosos de combustíveis podem ser ainda mais valorizados, uma vez que o hidrogênio comercial é geralmente cotado até 20 vezes mais do que seu valor como combustível.⁵

A formação de dióxido de carbono (CO_2) na reação de reformação (equações 7 e 8) e na queima de combustível para aquecer os reformadores, entretanto, é uma característica negativa do processo devido às evidências atuais de sua relação com o aquecimento global. No caso de minimizar a emissão de gases causadores do efeito estufa, o dióxido de carbono deve ser capturado ou seqüestrado, aumentando o custo do hidrogênio produzido.¹¹ Outras desvantagens do processo convencional de produção de hidrogênio incluem:

- (1) A necessidade de pré-tratamento dos gases;
- (2) O custo e deterioração dos catalisadores;
- (3) Necessidade de instalações de grandes proporções (devido à baixa densidade energética do processo);
- (4) Limitações de uma resposta rápida (devido ao elevado tempo de aquecimento para atingir o equilíbrio pela combustão)
- (5) Limitações na produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos pesados.¹³

A tecnologia de plasma possui potencial de reduzir estes pontos negativos do processo convencional, já que elimina a produção de CO_2 em operações pirolíticas. Outras vantagens do plasma térmico incluem:

- (1) Alta temperatura, que evita a utilização de catalisadores, minimizando o tamanho do sistema e diminuindo o tempo de reação, e, portanto em menor tempo de residência (alta densidade energética);
- (2) Alta eficiência de conversão;
- (3) Mínimo custo através do emprego de eletrodos metálicos ou de carbono e fontes elétricas simples;
- (4) Tempo de resposta rápido (em fração de segundo);
- (5) Possibilidade de operação com varios combustíveis, inclusive hidrocarbonetos pesados;
- (6) Sem problemas de deterioração e sensibilidade de catalisadores.¹³

As desvantagens do processo por plasma incluem a dificuldade de operação em altas pressões e a dependência de energia elétrica. Altas pressões, apesar de possíveis, aumentam a erosão dos eletrodos, diminuindo sua vida útil. A dependência de energia elétrica resulta em um processo menos favorável energeticamente comparado ao processo puramente térmico, especialmente para reações endotérmicas de reforma.¹²

2.3. Negro de fumo

As nanopartículas de carbono denominadas comumente de “negro de fumo”, um termo genérico para uma família de produtos, são geralmente nomeadas de acordo com o método (ou material de partida) usado em sua manufatura. Por exemplo, produtos padrões conhecidos como “negro de fumo de fornalha”, “negro de fumo térmico”, “negro de fumo de acetileno”, etc.¹⁴ Todos estes processos de manufatura operam em altas temperaturas (tipicamente entre 2000-2800 °C) e são baseados na reação de hidrocarbonetos para produção de carbono e co-produtos gasosos, tais como: H_2O , H_2 , CH_4 e alguns poluentes como o CO_2 , SO_2 e NO_x . Geralmente as reações são de combustão em presença de ar, com exceção do negro de fumo de acetileno que é obtido pela própria decomposição do gás. Em contraste com a fuligem clássica, que contém sempre bastante contaminantes inorgânicos e resíduos inorgânicos, negros de fumo comerciais contém cerca de 97-99 % de carbono elementar, dependendo do processo de manufatura.¹⁴

A IUPAC descreve 114 termos no total para as terminologias recomendada para descrição do carbono sólido.¹⁵ Neste documento, o carbono é definido como o elemento de número atômico 6 da tabela periódica (configuração eletrônica no estado fundamental: $1s^2 2s^2 2p^2$). Para a descrição dos vários tipos de carbono sólido, o termo carbono deve ser usado somente em combinação com um substantivo adicional ou um adjetivo. De acordo com a IUPAC, o negro de fumo é definido como carbono coloidal na forma de esferas que formam agregados em tamanhos menores que 1 μm . É um produto comercial manufaturado pela decomposição térmica, incluindo detonação, ou pela combustão incompleta de compostos contendo carbono e hidrogênio e possui uma morfologia bem definida, com um mínimo conteúdo de alcatrão e outros materiais.¹⁵

O negro de fumo é certamente um dos mais antigos nanomateriais, pois foi usado pelas civilizações antigas na China e no Egito para preparação de colorações e tintas.¹⁶ A partir do

início do século 20, o negro de fumo começou a ser empregado como agente reforçador em borrachas. Desde então, as aplicações industriais aumentaram, sendo produzido em centenas de diferentes teores de pureza. A produção mundial de negro de fumo é de cerca de 8 milhões de toneladas por ano, ou seja, aproximadamente £ 4 bilhões por ano são gastos pelos consumidores deste material (o que torna o consumo mundial de negro de fumo maior que o de enxofre, cloro e outros elementos não metálicos). As principais propriedades do negro de fumo são:

- Reforçador das propriedades mecânicas da borracha: melhora a resistência ao rasgo, resistência a fricção e módulo de fadiga,
- Propriedades de pigmento: absorção de luz, poder de cobertura e proteção UV,
- Propriedades elétricas: aumenta a condutividade elétrica, melhora a manutenção da carga elétrica, etc.

Atualmente, as aplicações na indústria de manufatura de borracha e pneus representam 90% do consumo mundial de negro de fumo.¹⁷

Os parâmetros chave para o processo de produção incluem a concentração dos reagentes, tempo de residência das partículas e temperatura. A produção industrial contínua de matérias nanoparticuladas são sempre baseadas na síntese em fase gasosa, empregando tipicamente o processo de combustão, que não permite o controle independente destes parâmetros chave.¹⁶ Apesar do processo de fornalha ser adotado para alcançar os requerimentos das indústrias por mais de 50 anos,¹⁶ não é certo se esta tecnologia será capaz de sobreviver até o próximo século, tornando a tecnologia de plasma uma solução viável.

O processo por plasma é uma alternativa viável em relação à tecnologia de combustão parcial devido as suas numerosas vantagens. Primeiramente, os processos por plasma são alotérmicos; a energia aplicada é independente das reações químicas que acontecem no reator. Este não é o caso de processos de combustão em que a temperatura reacional, que depende da razão entre hidrocarbonetos e oxigênio, é geralmente, menor que 2300 °C. Consequentemente, os processos por plasma podem estender a faixa das condições de síntese usadas na combustão. A temperatura reacional, a natureza (sólido, líquido ou gasoso) e a vazão dos reagentes tornam-se parâmetros independentes, que podem ser ajustados livremente. Esta versatilidade torna possível

a produção de diferentes nanoestruturas de carbono através do controle das condições de operação do mesmo sistema de plasma, o que torna possível explorar novas condições de síntese e, portanto, produzir novas nanoestruturas de carbono. Em segundo lugar, as tecnologias de plasma são geralmente processos ambientalmente corretos,¹⁸ já que não emitem gases causadores de efeito estufa. Portanto, CO₂ e outras emissões como NO_x, CO ou SO₂, por exemplo, são minimizadas. Em terceiro lugar, a eficiência de conversão é próxima de 100 %. Finalmente, a conversão de hidrocarbonetos por plasma leva a produção de hidrogênio, um produto bem valorizado considerado hoje o mais indicado vetor energético para o futuro.¹⁹

Apesar destas vantagens, o plasma térmico consome energia elétrica consideravelmente. Uma fração elevada da potência elétrica aplicada é gasta em calor não utilizado. Esta desvantagem tem levado a pesquisa de novos processos baseados em plasmas frios. Neste caso, moléculas estáveis são convertidas em radicais ativos, através de colisões com elétrons. Estes radicais tornam-se então precursores de reações em cadeia, levando ao processo de nucleação. Entretanto, a seletividade é o maior desafio dos processos por plasmas frios, já que a alta ativação das moléculas pode induzir simultaneamente diferentes canais reacionais e, portanto, diferentes produtos.¹⁹

2.4. Aspectos Termodinâmicos da decomposição térmica do metano

A Figura 7 mostra diagrama de equilíbrio de 1 mol de metano em um processo puramente térmico.²⁰ A dissociação em equilíbrio do metano começa em torno de 500°C e é completo em aproximadamente 1000 °C. Os produtos de equilíbrio entre 1000 e 2500 °C são carbono sólido e hidrogênio molecular. Se a decomposição ocorrer em superfícies sólidas (como catalisadores), o produto formado possui menor valor, ao invés de negro de fumo de maior qualidade e valor. Para a produção de negro de fumo de alta qualidade, o processo de decomposição deve ocorrer preferencialmente em fase gasosa. Na prática, a velocidade de formação de hidrocarbonetos insaturados, primariamente acetileno, etileno e benzeno é muito mais rápida que a decomposição completa em hidrogênio. Isto se deve ao fato da termodinâmica não explicar adequadamente o mecanismo de formação do carbono. O processo é limitado pela cinética, composta do processo

de nucleação e do posterior crescimento de massa. Sabe-se que a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos é o mecanismo que mais contribui para a formação do carbono e que a formação do benzeno é o precursor para a formação de compostos aromáticos maiores. Os compostos policíclicos aromáticos aumentam o peso molecular pela adição de acetileno e se tornam deficientes em hidrogênio através da abstração de hidrogênio pelo hidrogênio atômico, levando a produção de partículas de carbono primárias. Estas partículas por sua vez continuam a crescer através da decomposição do acetileno em sua superfície.¹¹

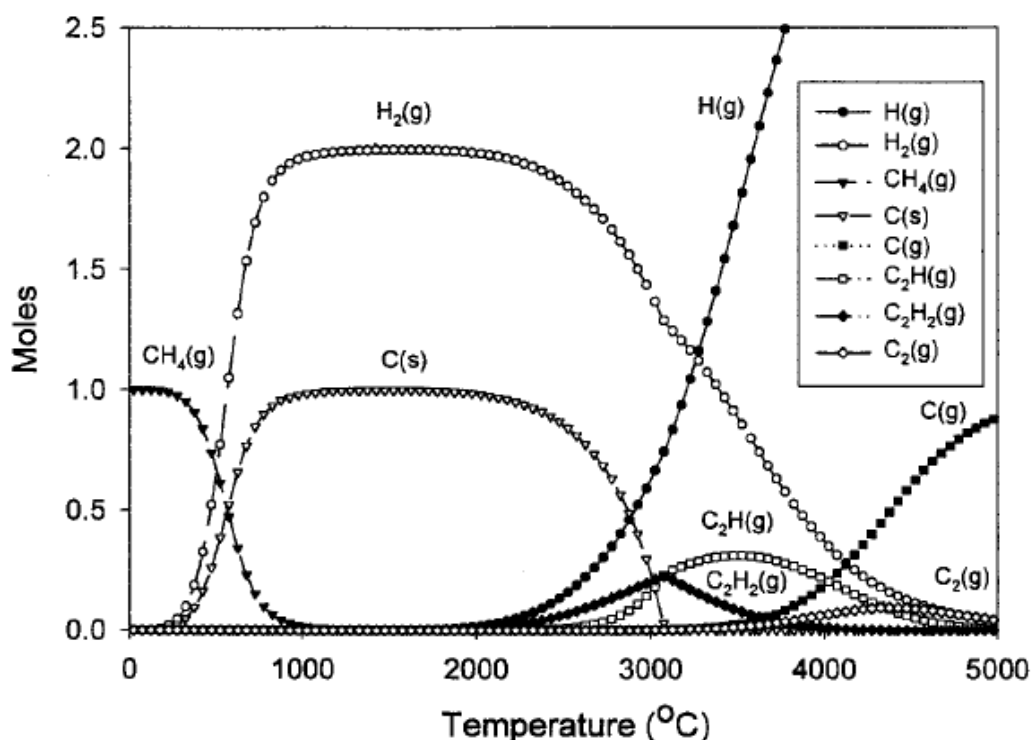


Figura 7. Diagrama de equilíbrio simplificado para 1 mol de metano.²²

Se a vazão contendo os produtos for rapidamente resfriada em temperaturas que os produtos sejam estáveis, antes do processo de nucleação e crescimento do carbono, a composição de equilíbrio da Figura 7 não é atingida; resultando na formação de acetileno com rendimento teórico máximo de 98,5% a uma temperatura de aproximadamente 1875 °C.¹¹ Este processo conhecido como Huels emprega um arco elétrico para a produção de acetileno desde a década de 40. O tempo de residência na descarga elétrica e na seção da câmara de plasma é da ordem de poucos milissegundos. Imediatamente após a câmara de plasma, o gás é resfriado abruptamente

através da injeção de um *spray* de água líquida. É necessária uma quantidade de energia elétrica relativamente alta por unidade de massa de acetileno formado, devido à formação de acetileno a partir do metano ser um processo altamente endotérmico. A aplicabilidade do processo Huels se deve ao fato de na prática, a formação de hidrocarbonetos insaturados (acetileno e etileno) ocorrer mais rapidamente que a completa decomposição em hidrogênio e a subsequente formação de carbono. Como afirmado anteriormente, o acetileno é o precursor da formação de anéis benzênicos e de aromáticos de cadeias maiores.²⁰ O diagrama da composição de equilíbrio modificado para o metano é apresentado na Figura 8. Nestes cálculos, o carbono em fase sólida foi excluído como possível produto.

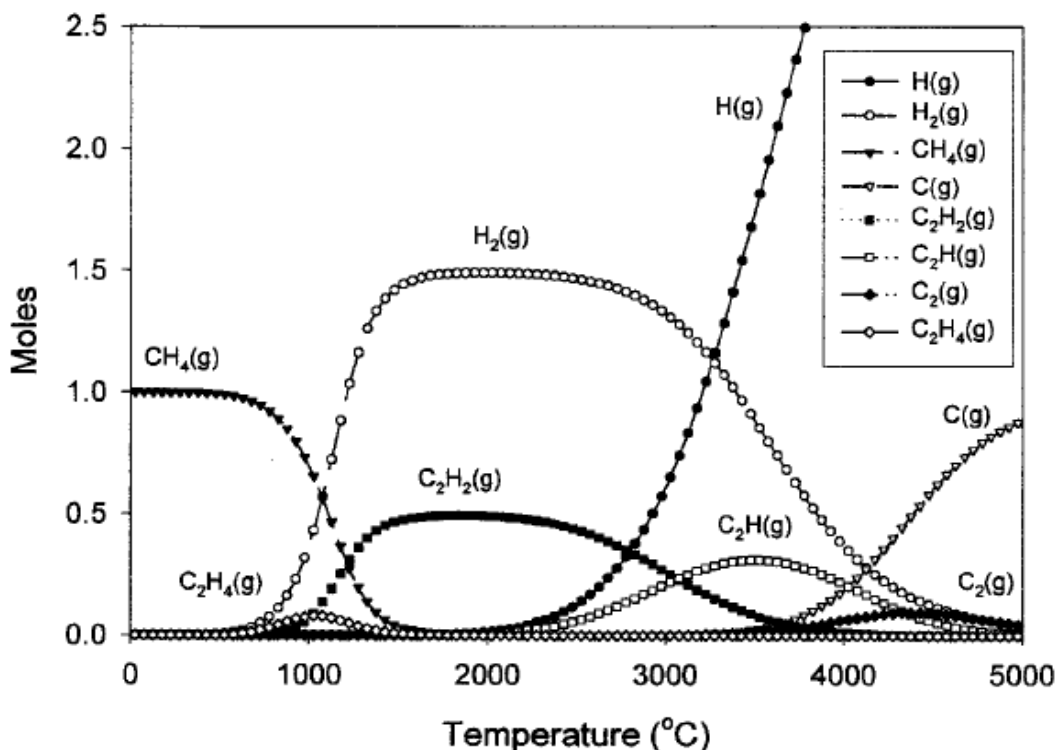


Figura 8. Diagrama de equilíbrio simplificado para 1 mol de metano não contendo o carbono sólido como produto.²⁰

Na decomposição direta do metano (Equação 9), o processo é endotérmico, em que a entalpia padrão de decomposição da reação é $75,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Quando a reação é conduzida em outra temperatura (T_2), a entalpia de decomposição da reação pode ser descrita pela seguinte equação, conhecida como lei de Kirchhoff:²¹

$$\Delta_r H^o(T_2) = \Delta_r H^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^o dT \quad (10)$$

Em que $\Delta_r C_p^o$ é a diferença entre as capacidades caloríficas molares dos produtos e dos reagentes, nas condições padrões (1 bar), cada qual ponderado pelo coeficiente estequiométrico (ν) correspondente na equação química:

$$\Delta_r C_p^o = \sum_{\text{Produtos}} \nu C_{p,m}^o - \sum_{\text{Reagentes}} \nu C_{p,m}^o \quad (11)$$

Em que T_1 e T_2 são as temperaturas inicial e final respectivamente. C_p é capacidade calorífica de cada composto, considerada constante no intervalo de temperatura considerado.

A entalpia necessária para o aquecimento e decomposição em T_2 (temperatura de reação) em função da temperatura é mostrada na Figura 9, negligenciando-se a dissociação do hidrogênio e outras reações paralelas. A variação da entalpia de decomposição padrão em função da temperatura aumenta linearmente na faixa considerada, de 1546 a 2546 °C. Em relação à massa de carbono produzida, essa energia consumida varia entre 3 e 5 kWh por quilograma de carbono.²²

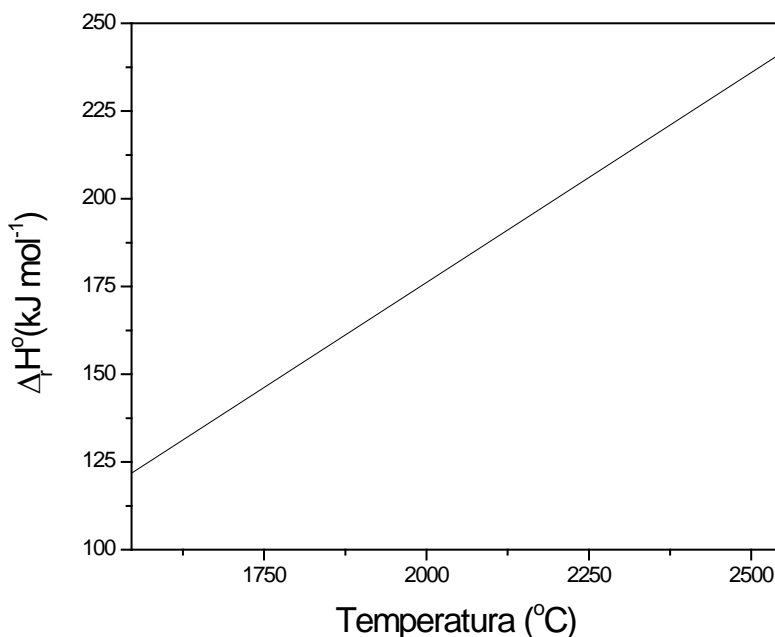


Figura 9. Entalpia da reação de decomposição do metano em função da temperatura (adaptado da referência 22).

Em relação a outros processos de obtenção de hidrogênio, a entalpia necessária, por mol de hidrogênio produzido é menor: 37,8 kJ para a reforma do metano puro, 63,3 kJ para a reforma a vapor e 123,5 kJ para a reforma com dióxido de carbono. Em contraste com os outros processos de reforma, o hidrogênio produzido na reforma do metano não envolve reações secundárias, simplificando consideravelmente a reação.

2.5. Biogás

O biogás, produto da decomposição da matéria orgânica por microorganismos em condições anaeróbicas, pode ser produzido em diferentes meios como aterros sanitários, resíduos sólidos do esgoto e resíduos de animais. O metano, o maior componente do biogás, é uma valorosa fonte de energia renovável, mas também um perigoso gás estufa em caso de emissão para atmosfera. O

segundo componente mais abundante do biogás é o dióxido de carbono que, além de causar o efeito estufa, está relacionado atualmente com o aquecimento global.¹

O processo de degradação dos resíduos é iniciado por microorganismos que excretam enzimas hidrolíticas capazes de degradar polímeros complexos, como proteínas e polissacarídeos em monômeros e oligômeros. Produtos intermediários também são produzidos incluindo compostos voláteis que podem ser liberados no biogás. Estes compostos de baixo peso molecular podem ter um cheiro desagradável e causar vários problemas de odor; são compostos basicamente contendo enxofre (sulfeto de hidrogênio, sulfetos, dissulfetos), oxigênio (ácidos graxos voláteis, aldeídos, cetonas) ou nitrogênio (amônia, aminas, etc).²³

Rasi *et al.*²³ estudaram a composição do biogás, incluindo as substâncias em níveis traço de três diferentes processos de produção de biogás. A Tabela I sumariza a concentração dos maiores componentes do biogás. O trabalho também mostrou a presença de muitos dissulfetos alquílicos, com cadeias contendo entre 3 e 10 átomos de carbono, em todos os processos de produção do biogás, em níveis traço.

Tabela I. Composição do biogás produzido em diferentes processos.²³

Biogás	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ S (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)
Aterro sanitário	47-57	37-41	<1	<1-17	36-115	0,6-2,3	1,7-5,1
Biodigestor de esgoto	61-65	36-38	<1	<2	<LD	0,1-0,3	2,8-11,8
Biodigestor de resíduos animais	55-58	37-38	<1	<1-2	32-169	0,7-1,3	0,2-0,7

LD = limite de detecção

Andersson *et al.*²⁴ investigaram a ocorrência e metodologias para diminuir a produção de compostos voláteis contendo enxofre no biogás. O método consistiu basicamente em adicionar diferentes concentrações de cloreto de ferro II (FeCl_2) ao biodigestor, visando a diminuição da concentração de H_2S no meio, através da precipitação. No entanto, o trabalho mostrou que nem sempre o sulfeto de hidrogênio era a espécie contendo enxofre mais abundante em biogases. Em algumas ocasiões outros compostos contendo enxofre estavam presentes em maior concentração, como o metanotiol, dimetilsulfeto e dissulfeto de metila. Os resultados evidenciaram a falha dos processos práticos que empregaram equipamentos analíticos online que detectaram somente H_2S .²⁴

A presença de compostos contendo enxofre no biogás pode causar problemas operacionais como a corrosão de equipamentos (compressores e tubos), devido a alta reatividade destes compostos. Outro problema associado aos compostos contendo enxofre é o envenenamento de catalisadores, no caso de emprego do biogás na reforma catalítica para a produção de gás de síntese (mistura de hidrogênio e dióxido de carbono). Os compostos contendo enxofre presentes em combustíveis logísticos sofrem craqueamento para produzir H_2S e o enxofre é depositado no catalisador em consequência da decomposição do H_2S .²⁵ O enxofre liga-se a determinados locais nos catalisadores, formando compostos estáveis com todos os metais de transição, levando ao envenenamento por enxofre. Leckel²⁶ investigou os efeitos do H_2S em catalisadores metálicos no craqueamento de parafina. Foi empregado dissulfeto de dimetila para produção de H_2S , o qual foi monitorado na saída do sistema; mostrando um exemplo de decomposição de dissulfetos para produção de H_2S . Lakhapatri *et al.*²⁵ estudaram o envenenamento por enxofre em catalisadores de Rh-Ni suportados em Al_2O_3 durante a reforma a vapor do hexadecano em presença de enxofre orgânico (tiofeno). Foi sugerido que a decomposição do tiofeno ocorre primariamente na superfície dos cristais de níquel, levando a desativação destes sítios.

Desse modo, as tecnologias de reforma catalítica requerem pré-tratamento dos gases, para evitar o envenenamento do catalisador. Um método muito empregado na dessulfurização é a absorção por amina seguida pela reação de Claus.²⁷ Esta tecnologia utiliza a absorção por amina para separar o H_2S dos hidrocarbonetos, posteriormente oxidado a SO_2 , mostrado na equação

(12). O SO_2 por sua vez é recombinação com o H_2S para formação de enxofre elementar e vapor d'água, apresentado na equação (13). A equação (14) mostra a reação global.



A reação de Claus clássica não ocorre se a concentração de dióxido de carbono exceder 60 % ou se a concentração de H_2S for menor que 7 %.²⁷ As vantagens e desvantagens de algumas tecnologias para remoção de sulfeto de hidrogênio são mostradas na Tabela II.

Tabela II. Comparação das tecnologias possíveis para a separação de sulfeto de hidrogênio do gás natural.²⁸

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Absorção de amina + reação de Claus	Processo comercial	Não há produção de H ₂ . Necessidade de regeneração da amina, absorção de H ₂ limitada e necessidade de tratamento do SO ₂ remanescente
Absorção alcalina + eletrólise	Rápido e absorve seletivamente com alta absorção de H ₂ S e alta eficiência de produção de H ₂ e S	Passivação do ânodo
Absorção alcalina + fotólise	Rápido e absorve seletivamente com alta absorção de H ₂ S e alta eficiência de produção de H ₂ e S	Baixo rendimento quântico
Processo Fe-Cl híbrido. Absorção de FeCl ₃ + eletrólise	Rápido e absorve seletivamente com alta absorção de H ₂ S e alta eficiência de produção de H ₂ e S	Processo altamente ácido
Reforma: $2\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4 \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CS}_2$	Sem necessidade de separação do H ₂ S com a produção de CS ₂ em processo térmico	Necessidade de altas temperaturas com uma elevada razão entre H ₂ S e CH ₄ , aplicada somente em gases naturais com mais de 80 % de H ₂ S

Neste sentido, o emprego de uma técnica não catalítica para conversão de biogás em produtos mais nobres, como o gás de síntese, significa uma economia de energia e reagentes empregados no processo de remoção de substâncias contendo enxofre.

2.5.1. Reforma do biogás

A reforma a seco do metano permite a conversão de dois gases causadores do efeito estufa em gás de síntese (Equação 15), com razão entre H_2/CO de 1:1, adequada para síntese de metanol (Equação 15a) ou para o processo Fisher-Tropsch para a produção de alcanos (Equação 15b):



Essa reação de reforma possui benefícios econômicos e ambientais, uma vez que permite a conversão de dois gases estufa (CH_4 e CO_2) em valioso produto, oferecendo sustentabilidade. Além disso, considerando-se a estequiometria da reação ($CH_4/CO_2 = 1$), é especialmente conveniente para gases provenientes de fontes em que quantidades similares de CH_4 e CO_2 estão presentes, por exemplo, no biogás ou alguma outra fonte natural com alta concentração de CO_2 . A reforma de metano com CO_2 é acompanhada por algumas equações paralelas que determinam a seletividade do processo.^{29,30}



Essas reações competitivas modificam o equilíbrio de conversão do CO_2 e CH_4 : a reação (16) aumenta a conversão de CO_2 e o rendimento de CO , a reação de Boudouard (17) diminui a conversão de CO_2 e o rendimento de CO ; a reação (18) aumenta a conversão do metano e o rendimento de H_2 . As duas últimas reações são também responsáveis pela formação de carbono sólido durante o processo.²⁹

Os processos de reforma existentes possuem vários limites técnicos, tais como ignição lenta, necessidade de uma fonte térmica externa devido ao elevado calor absorvido na reação e ao

envenenamento do catalisador mesmo por pequenas quantidades de enxofre. A reforma por plasma não possui tais limitações, pois sua alta energia pode ser transmitida a outros materiais sem dificuldades, podendo ser empregado em reações com reagentes de baixa reatividade.³¹ Comparado a outros tipos de descarga, Tao *et al.*³² mostraram a superioridade do plasma térmico na reforma do biogás, que alcançou maior conversão dos reagentes e seletividade dos produtos, apesar da necessidade de maior energia específica no processo.³²

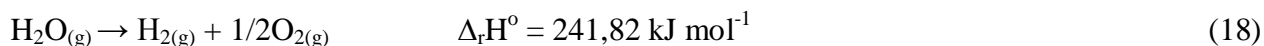
O emprego de catalisadores na reação de reforma possui desvantagens como custo e deterioração dos mesmos, tempo de resposta elevado e limitações na produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos mais pesados.³³ A deposição de carbono ou enxofre no catalisador é a maior barreira para transferir esta tecnologia da escala laboratorial para a escala industrial.^{33,34} Neste sentido, a tecnologia de plasma térmico é vantajosa, pois permite trabalhar com grandes vazões gasosas e sem problemas de desativação do catalisador, podendo, portanto ser aprimorada para aplicação industrial.³²

Poucos trabalhos foram realizados na reforma do biogás por plasma.^{35,36} No entanto, em nenhum deles houve uma avaliação do efeito da presença de compostos orgânicos contendo enxofre, como os dissulfetos alquílicos, na composição de biogases simulados nos trabalhos, limitando assim o conhecimento do processo, devido à considerável presença de compostos orgânicos contendo enxofre no biogás, independente de seu processo de produção.

O plasma térmico, com características de alcançar temperaturas e densidade de espécies ativas altas, possui obviamente efeito térmico e químico. Pelo seu efeito térmico, é usualmente empregado em cortes por plasma, recobrimento de superfícies e na metalurgia. Pelo seu efeito químico, é empregado na preparação de partículas ultrafinas, tais como de AlN, TiN e SiO₂.³²

2.6. Dissociação do vapor d'água para produção de hidrogênio em sistemas por plasma

A decomposição direta do vapor d'água por plasma é, certamente, a maneira mais natural e fácil para a produção de hidrogênio.



O método plasm-químico da decomposição da água é capaz de competir, com sucesso, com os métodos convencionais da produção de hidrogênio a partir da água, como a eletrólise, ciclos termoquímicos e termocatalíticos e radiólise. A principal vantagem do processo por plasma é a produtividade específica elevada (em outras palavras, uma elevada produtividade por unidade de volume ou massa de um sistema industrial). Devido a este motivo, o processo plasm-químico pode produzir até 1000 vezes mais hidrogênio comparado aos processos eletrolítico ou termocatalítico do mesmo tamanho. No entanto, a eficiência energética pode ser aproximadamente a mesma dos sistemas eletrolíticos ou termo-catalíticos. A alta produtividade específica e eficiência energética obviamente chama atenção ao processo por plasma de produção de hidrogênio a partir da água, especialmente se haver uma fonte de eletricidade relativamente barata,⁶ como, períodos de sobra de energia elétrica nas usinas elétricas.

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral:

Obtenção de hidrogênio, negro de fumo e gás de síntese por plasma térmico de argônio a partir da degradação de metano, biogás e água.

3.2. Objetivos específicos:

Montar e calibrar um sistema de plasma térmico (tocha e câmara de plasma) aplicado à degradação de metano, biogás e água.

Otimizar os parâmetros do sistema como potência aplicada à tocha de plasma, vazão do gás de plasma, vazão do gás a ser degradado e temperatura do reator;

Determinar o efeito da concentração do dióxido de carbono e do metano na mistura gasosa a ser degradada;

Determinar a temperatura do jato de plasma de argônio em função da potência aplicada e da vazão de gás plasmogênico através do gráfico de Boltzmann usando o Espectrofotômetro óptico de emissão (OES);

Caracterizar os produtos gasosos da degradação do metano ou biogás por plasma térmico;

Caracterizar os produtos sólidos formados na degradação do metano por plasma térmico;

Caracterizar os produtos formados na decomposição da água por plasma térmico de argônio.

4. Parte Experimental

4.1. Experimentos conduzidos no Departamento de Química da UFSC

A Figura 10 mostra o diagrama esquemático do sistema experimental constituído de: (1) tocha de plasma, (2) sistema de admissão dos gases, (3) fonte de corrente contínua (DC), (4) câmara de plasma e (5) analisador e amostrador de gases.

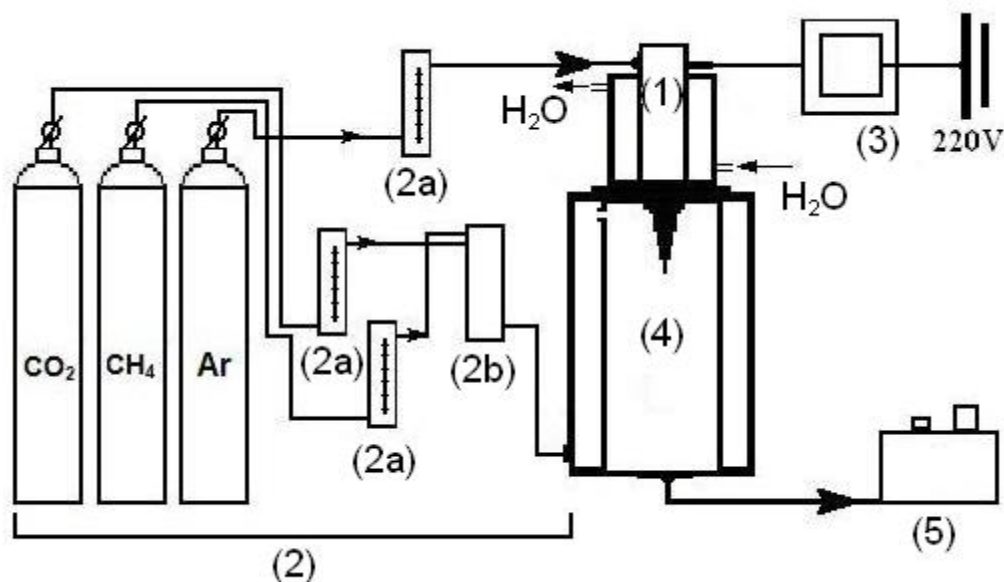


Figura 10. Sistema de reforma por plasma térmico: (1) tocha de plasma, (2) sistema de admissão dos gases, (3) fonte de corrente contínua (DC), (4) câmara de plasma e (5) analisador e amostrador de gases.

A esquematização e montagem do sistema de reforma por plasma térmico foram projetadas no Laboratório de Tecnologia de Plasma. O jato de plasma era produzido na tocha de plasma (1) através da aplicação de uma diferença de potencial da fonte de corrente contínua (3) ligada aos eletrodos da tocha, para ionização do gás de plasma. A vazão dos gases injetados na tocha e na câmara de plasma foi controlada através de rotômetros (2a). Argônio foi usado como

gás para formação do plasma em todos os experimentos. O emprego do argônio deve-se à inércia do gás que não reage com a mistura reacional, evitando, deste modo, a produção de espécies indesejadas. O metano ou a mistura de dióxido de carbono e metano (biogás) eram injetados na entrada lateral da câmara de plasma (4), onde eram pré-aquecidos e posteriormente entravam em contato com o jato de plasma. No caso do biogás, a mistura íntima dos gases era feita no misturador de gases (2b), antes da sua injeção na câmara de plasma. Na região do jato de plasma ocorriam as reações de reforma devidas à alta temperatura e às interações dos gases com os íons argônio e elétrons. Os produtos gasosos da reforma saíam da câmara de plasma e eram analisados pelo analisador de gases e amostrados por amostradores (5).

Para melhor compreensão dos aspectos construtivos da tocha de plasma, o corte lateral é mostrado na Figura 11.

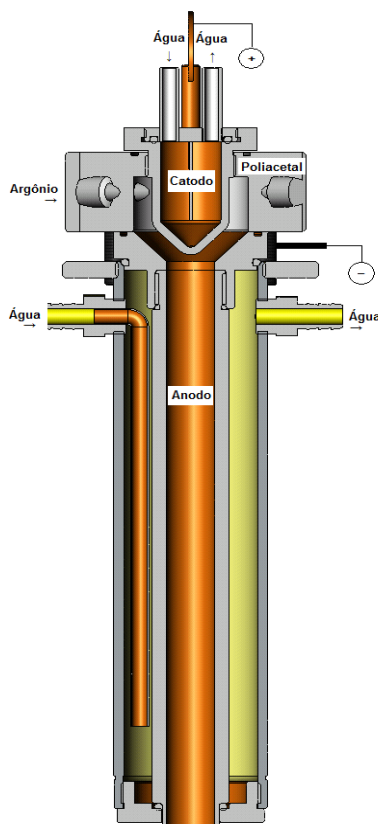


Figura 11. Corte lateral da tocha de plasma empregada na reforma de gases por plasma térmico.

A tocha de plasma de geometria cilíndrica é constituída basicamente do cátodo quente de cobre, da câmara de vórtice de poliacetal, e do ânodo de latão. A câmara de vórtice tem função dupla, como isolante elétrico (dielétrico), além de servir compartimento para injeção em vórtice do gás de plasma (argônio). O cátodo e o ânodo são separados pela câmara de vórtice e foram refrigerados através da circulação d'água, visando diminuir a erosão dos eletrodos em altas temperaturas.

A tocha de plasma ligada fora da câmara de plasma é mostrada na Figura 12 para visualização do jato de plasma de argônio produzido.



Figura 12. Tocha de plasma mostrando o jato de plasma de argônio.

A câmara de plasma, mostrada na Figura 13, era construída por um cilindro aço com 62 cm de altura e 15 cm de diâmetro interno. O flange superior da câmara de plasma possui 20 cm de diâmetro externo e era hermeticamente fechado com auxílio de um *O-ring* (Viton), apropriado

para altas temperaturas de operação. As temperaturas na parte interna da câmara de plasma eram monitoradas através de um termopar tipo K.



Figura 13. Tocha de plasma montada sobre a câmara.

A partir do perfil de temperatura (medida pelo termopar) em função do tempo, mostrado na Figura 14, foi encontrado o tempo em que a temperatura no interior da câmara de plasma atingiu o equilíbrio térmico (~30 min). A partir deste resultado, a descarga elétrica foi iniciada sempre 30 minutos antes da injeção dos gases a serem reformados.

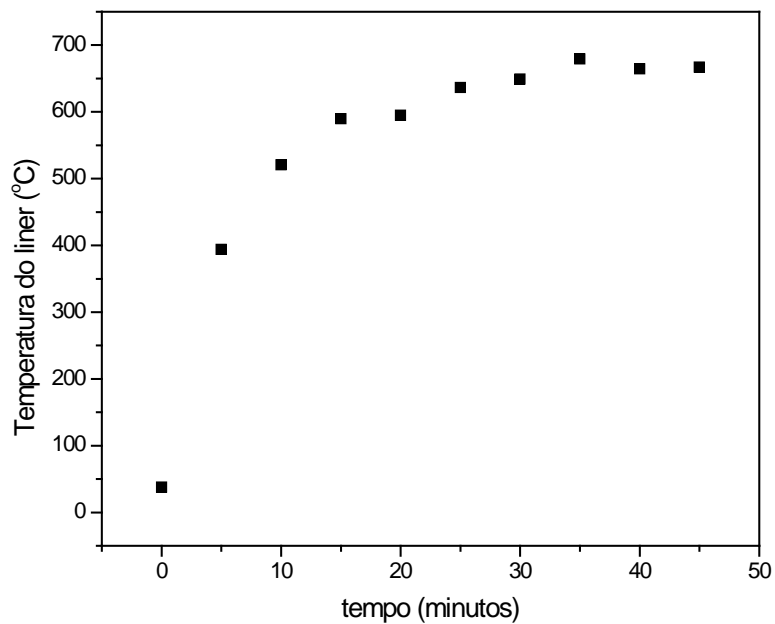


Figura 14. Perfil da temperatura no interior da câmara de plasma em função do tempo ($P = 4,5$ kW e $Q_{Ar} = 15 \text{ L min}^{-1}$).

A fonte de corrente contínua empregada na formação do plasma era um equipamento do tipo usado em tochas de plasma de solda e corte com 25,2 kW de potência máxima (Esab, modelo LPH 82). Algumas características da fonte são listadas na Tabela III.

Tabela III. Características da fonte de corrente contínua.

Faixa de Corrente	40, 60, 80 A
Potência Aparente Nominal	25,2 kW
Dimensões	39,0 x 76,0 x 84,5 cm
Peso	131 kg
Alimentação	220 -380 – 440 V, 50/60 Hz

A tensão da tocha era monitorada em cada experimento por um multímetro digital (Dawer DM 2020), conectado ao cátodo e ao ânodo da tocha de plasma.

A corrente aplicada à tocha de plasma era monitorada em cada experimento utilizando um resistor do tipo *shunt* (60 mV - 150 A). Após a medida de tensão no *shunt*, o valor da corrente era calculada utilizando-se o fator de conversão: 60 mV = 150 A.

A potência aplicada tocha era determinada pela medida da tensão e corrente aplicada e calculada usando a seguinte relação.

$$P = V \times I \quad (19)$$

As Figuras 15 e 16 mostram as características elétricas da tocha de plasma, empregando 15 L min⁻¹ de argônio.

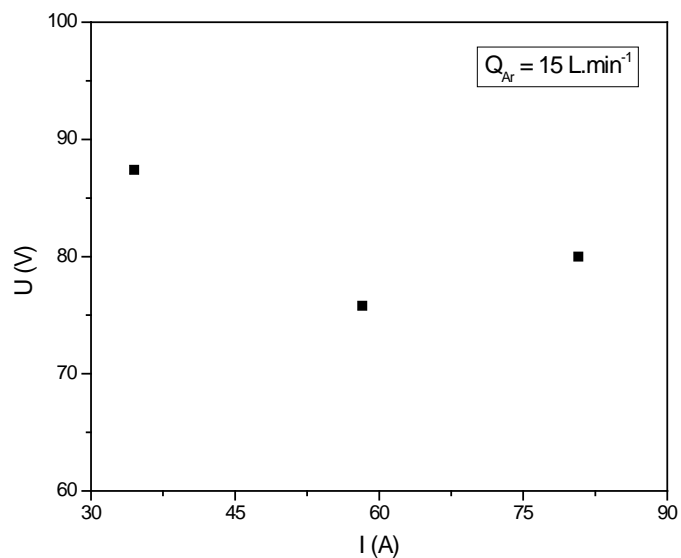


Figura 15. Curva característica da tensão versus corrente da tocha de plasma de eletrodo não-transferido ($Q_{Ar} = 15 \text{ L min}^{-1}$).

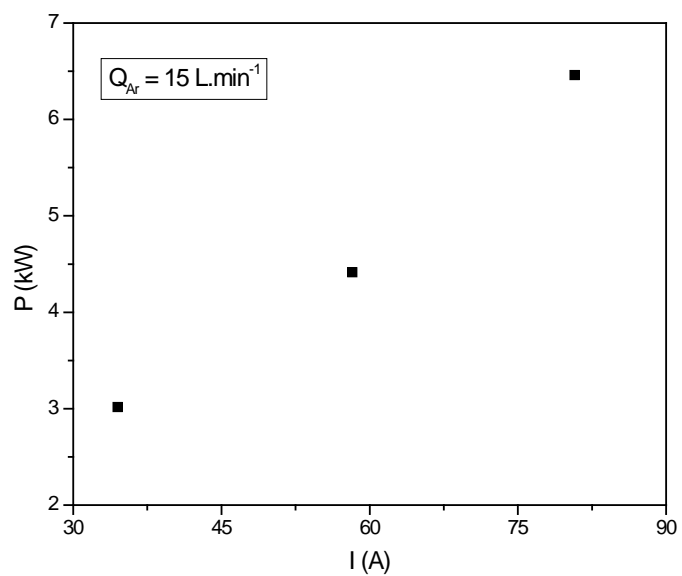


Figura 16. Curva característica da potência aplicada versus corrente da tocha de plasma de eletrodo não-transferido ($Q_{Ar} = 15 \text{ L min}^{-1}$).

4.1.1. Condições experimentais

Após o estabelecimento do equilíbrio térmico (30 min), mostrado na Figura 14, a mistura gasosa foi injetada perpendicularmente ao jato de plasma na parte superior da câmara de plasma, dando início ao processo, mostrado no diagrama esquemático (Figura 10).

A potência aplicada à tocha foi variada entre 3,0 e 6.4 kW, mantendo-se constante e a vazão de gás de plasma (Argônio) em 15 L min^{-1} em todos experimentos.

Os gases usados nos experimentos de degradação foram metano (White Martins, 99,0 % min) e dióxido de carbono (White Martins, 99,9 %). Nos experimentos de reforma do biogás foram estudados o efeito da potência aplicada e da concentração dos componentes da mistura. A potência aplicada foi variada entre 3,0 e 4,5 kW, mantendo-se constante a concentração de metano e dióxido de carbono em 5,0 % e 5,9 %, respectivamente. Para avaliação do efeito da concentração do metano, a concentração de CO_2 foi variada entre 3,2 % a 14,0 %, mantendo-se a concentração de metano em 8,0 %. Para avaliação do efeito da concentração de dióxido de carbono, a concentração do metano foi variada entre 4,0 % a 12,0 %, mantendo-se a concentração de CO_2 em 7,0 %.

4.1.2. Análises dos gases

A análise da composição dos gases usados (CO_2 e CH_4) e dos produtos gerados após a descarga elétrica foi realizada utilizando-se a técnica de micro extração em fase sólida (SPME), empregando fibra de PDMS (polidimetilsiloxano) - Carbowax (Supelco 75 μm de recobrimento) para pré-concentração dos analitos. Para as análises usou-se o amostrador de gases com o septo para inserção da agulha contendo o suporte da fibra de SPME. O amostrador de gases era mantido durante cinco minutos na vazão gasosa amostrada. Após este intervalo de tempo, o amostrador de gases era fechado hermeticamente pelas válvulas. Em seguida, a pré-concentração dos gases era realizada.

A agulha do suporte da fibra de SPME foi inserida no septo do amostrador de gases e a seguir a fibra foi exposta para pré-concentração dos analitos por 20 min. Posteriormente, a fibra foi recolhida no interior da agulha e imediatamente transferida do amostrador para o injetor do GC-MS. As análises foram realizadas no cromatógrafo Shimadzu a gás modelo GC-MS-QP2010 Plus, equipado com injetor *split/splitless* e detector por espectrometria de massas (MS), operando em modo EI a 70 eV e modo SCAN. Os componentes presentes nas amostras foram identificados pela comparação de seus espectros de massa com dados da literatura (biblioteca NIST 05). A percentagem de confiabilidade da identificação dos compostos foi maior ou igual a 96%. As separações cromatográficas foram realizadas em coluna capilar RTX-5 (30m x 0.25 mm x 0.25 µm; Restek). Hélio ultra puro foi usado como gás carreador e auxiliar. A programação de temperatura do forno foi de 40 °C (5 min); 10 °C min⁻¹ até 150 °C (0 min); 20 °C.min⁻¹ até 250 °C (2 min). A temperatura do injetor foi fixada em 290 °C e a temperatura da interface GC -MS foi de 250 °C.

A composição e concentração dos gases na saída do reator foram avaliadas através do analisador de gases (Kane May, KM9106EM Quintox) para O₂, CO, CO₂, NO, NO₂ e NO_x ou através de um GC-TCD (Cromacom, GC 35) equipado com duas colunas: peneira molecular 5A (1,8 m) usada na análise de hidrogênio e monóxido de carbono e Poropak Q (1,8 m) empregada na análise de metano e dióxido de carbono. Foram empregadas as mesmas condições em ambas as colunas: argônio como gás de arraste (25 mL min⁻¹); temperaturas do injetor coluna e detector eram 80, 60 e 200 °C respectivamente. A quantificação do biogás foi feita a partir da mistura padrão (60 % CH₄, 40% CO₂, 100 mg L⁻¹ de H₂S; White Martins) e o hidrogênio foi quantificado em relação ao padrão de H₂ (99,9 %, White Martins). A partir dos resultados quantitativos, o número de mols de cada espécie na mistura foi calculado. De acordo com os resultados das análises dos gases, as percentagens de conversão (X_i), rendimento de H₂ e energia específica foram definidas por:

$$X_{CH_4} = \frac{n^{\circ} \text{ mols de } CH_4 \text{ consumido}}{n^{\circ} \text{ mols de } CH_4 \text{ introduzido}} \times 100\% \quad (20)$$

$$X_{CO_2} = \frac{n^{\circ} \text{ mols de } CO_2 \text{ consumido}}{n^{\circ} \text{ mols de } CO_2 \text{ introduzido}} \times 100\% \quad (21)$$

$$\text{Rendimento de } H_2 = \frac{n^{\circ} \text{ mols de } H_2 \text{ produzido}}{2 \times n^{\circ} \text{ mols de } CH_4 \text{ introduzido}} \times 100\% \quad (22)$$

A taxa de reação dos reagentes em L min^{-1} foi calculada de acordo com a equação:

$$\text{Taxa de reação} = X_{\text{CH}_4} x [\text{CH}_4] x Q_t \quad (23)$$

$$\text{Taxa de reação} = X_{\text{CO}_2} x [\text{CO}_2] x Q_t \quad (24)$$

Em que Q_t representa a vazão total do processo.

O número de mols de reagentes convertidos pela energia aplicada foi calculado por:

$$\text{Habilidade de conversão (E)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ mols de CH}_4 \text{ e CO}_2 \text{ convertidos por minuto}}{60P} x 100\% \quad (25)$$

Em que P é a potência aplicada na tocha.

A eficiência da reação ($\varepsilon\%$) foi calculada por:

$$\varepsilon\% = \frac{E_{cal}}{P} 100\% \quad (26)$$

$$E_{cal} = \sum \Delta H_{f,produtos} - \sum \Delta H_{f,reagentes} \quad (27)$$

Em que $\Delta H_{f,produtos}$ e $\Delta H_{f,reagentes}$ são os calores de formação dos produtos e reagentes. V e I são a tensão e amperagem aplicadas ao reator, respectivamente. A E_{cal} inclui a energia teórica consumida para a reação de reforma do biogás (1), enquanto P exprime o consumo de energia elétrica.

4.1.3. Caracterização do sólido formado

O material sólido produzido foi analisado por espectrometria Raman, utilizando o espectrômetro modelo Renishaw Raman System Invia instalado no Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, com laser de argônio (comprimento de onda de excitação de 514.5 nm e potência de 20 mW). Esta análise diferencia carbono amorfo e grafite e de outras formas alotrópicas, fornecendo informações sobre o grau de perfeição do sólido.

Para medidas de energia dispersiva de raios-X (EDS) do material sólido utilizou-se o equipamento acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (JSM – 6360LV Scanning Electron Microscope). A energia empregada no mapeamento foi de 20 kV.

Os compostos gasosos adsorvidos no material sólido (intermediários da formação do carbono sólido) foram extraídos através do processo de extração sólido/líquido; sendo posteriormente separados e identificados por GC-MS. Para avaliar o melhor solvente, foram testados diclorometano (Mallinckrodt Chemicals, 99,9 %), hexano (J T Baker, 99,5 %) e tolueno (Tedia, 99,98 %). A extração foi feita misturando-se 0.1 g de negro de fumo com 4 mL de cada solvente, separadamente. A mistura foi extraída com auxílio de um banho de ultra-som por 1 hora. A suspensão obtida foi filtrada em filtro Millipore de 0,22 μm . Em seguida o extrato foi concentrado até cerca de 1 mL, assoprando-se N_2 de alta pureza sobre o extrato para evaporação do solvente.

As análises dos extratos foram feitas em um cromatógrafo a gás Shimadzu (modelo GC-17A), equipado com injetor *split/splitless* e detector por espectrometria de massas (GC-MS QP5050A). Foi injetado 1 μL de cada extrato através da microseringa (SGE, 10 μL). O MS foi operado em modo EI a 70 eV e modo SCAN. Os componentes presentes nas amostras foram identificados pela comparação dos espectros de massa com dados da literatura (biblioteca NIST 05). A percentagem de confiabilidade da identificação dos compostos foi maior ou igual a 96%. As separações cromatográficas foram realizadas em coluna capilar DB5-MS (30m x 0.25 mm x 0.25 μm ; Agilent). Hélio ultra puro foi usado como gás carreador e auxiliar (1 mL min^{-1}). A programação de temperatura do forno foi de 40°C (4 min); 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 265 $^{\circ}\text{C}$ (5 min). A temperatura do injetor foi fixada em 280°C e a temperatura da interface GC -MS foi de 290°C. As temperaturas do injetor e detector foram de 280 e 290^orespectivamente e a rampa de aquecimento utilizada foi de 40 $^{\circ}\text{C}$ inicial mantida por 4 min e depois aquecida a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 265 $^{\circ}\text{C}$, onde foi mantida por mais 5 min.

A entalpia de combustão do material sólido produzido foi determinada em um calorímetro a volume constante. Primeiro, foi determinado a capacidade calorífica do calorímetro através da combustão de ácido benzóico, que possui uma entalpia de combustão conhecida. Após a determinação da capacidade calorífica do calorímetro, 0,219 g do material sólido produzido na reforma do metano por plasma foi pesado e posteriormente prensado para produzir uma pastilha.

Esta pastilha foi então instalada na bomba calorimétrica, a qual foi hermeticamente fechada. Oxigênio foi admitido no interior da bomba, até que a pressão alcançou 25 kgf cm^{-2} . A bomba calorimétrica foi então imersa no calorímetro, contendo 2 kg de água, sob agitação contínua. Quando todos os componentes dentro do calorímetro atingiram uma temperatura constante, foi provocada a combustão do material, através da passagem de corrente elétrica no fio condutor em contato com a amostra. A entalpia de combustão do material sólido foi então calculada com base na variação de temperatura provocada pela combustão do material e da capacidade calorífica do calorímetro.

4.2. Experimentos conduzidos no Depto. de Engenharia Física da Universidade McMaster, Hamilton, Ontário, Canadá

A Figura 17 mostra esquematicamente o aparato experimental. O aparato é composto por uma fonte de corrente contínua (120 V, 90 A) conectada ao banco de resistores usado para controlar a corrente ou potência aplicada na tocha de plasma. O banco de resistores consiste de 7 resistores de 8Ω cada, conectados em paralelo. A potência aplicada na tocha era variada pelo número de resistores ligados. A vazão de argônio (Air Liquide, 99.9%) foi controlada por rotâmetros e vazões de até 20 L min^{-1} foram utilizadas. A tocha de plasma foi então conectada à parte superior da câmara de plasma ($\Phi_{\text{interno}} = 25,2 \text{ cm}$ e altura = $46,7 \text{ cm}$). Um termopar tipo K (Omega Co) foi inserido na parede do reator de plasma através do flange para medir a temperatura próxima a parede do reator. O reator de plasma foi feito de cerâmica alumina (McDanel Advanced Ceramics Technologies Inc., $\Phi = 7,2 \text{ cm}$ e altura = $2,7 \text{ cm}$). Neste reator era colocada a amostra de água submetida à degradação por plasma. O suporte para o reator de plasma foi feito a partir de esquadrias (Dexion Inc.). A temperatura era mostrada no termômetro digital modelo 52II (Fluke Co).

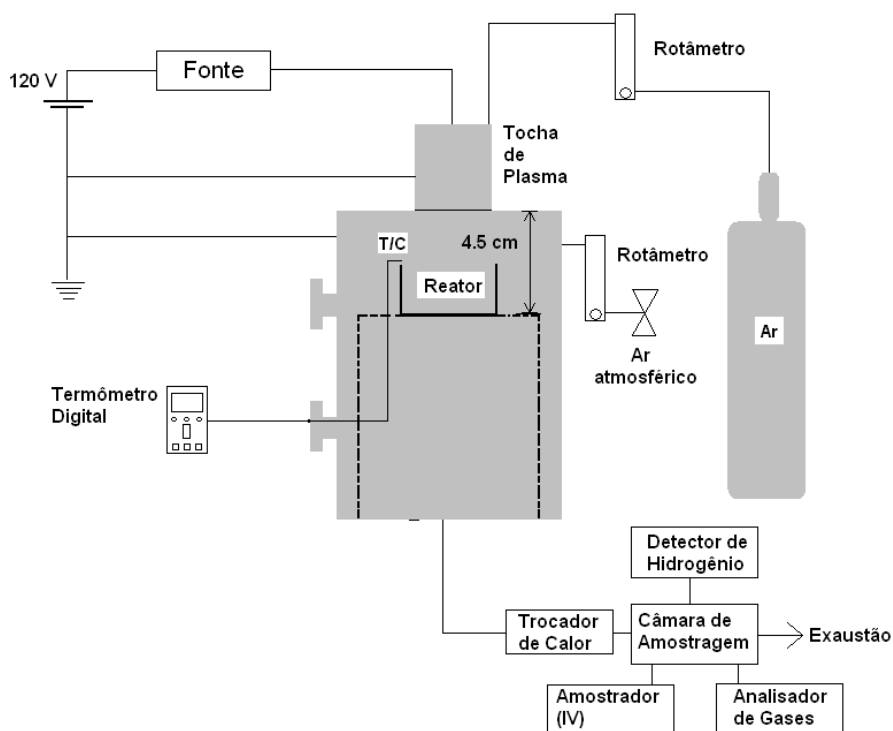


Figura 17. Desenho esquemático o aparato experimental.

A Figura 18 mostra em detalhes a fotografia da tocha de plasma. A tocha de plasma consiste basicamente de três partes, o suporte para o cátodo de tungstênio, o ânodo e um material dielétrico (isolante) entre os eletrodos. O gás para geração do plasma (Ar) é injetado na parte superior do cátodo, paralelamente ao mesmo, sendo este tipo de arco classificado como “arco linear estabilizado pela parede”. As peças de geometria cilíndrica são conectadas umas as outras com auxílio de *O-rings* para evitar o vazamento de gases. Ambos os eletrodos (cátodo e ânodo) são ocos e refrigerados através da circulação de água. A refrigeração dos eletrodos é feita com diferentes conexões para garantir o resfriamento dos mesmos e a vazão de água para o cátodo era de $2,6 \text{ L min}^{-1}$.

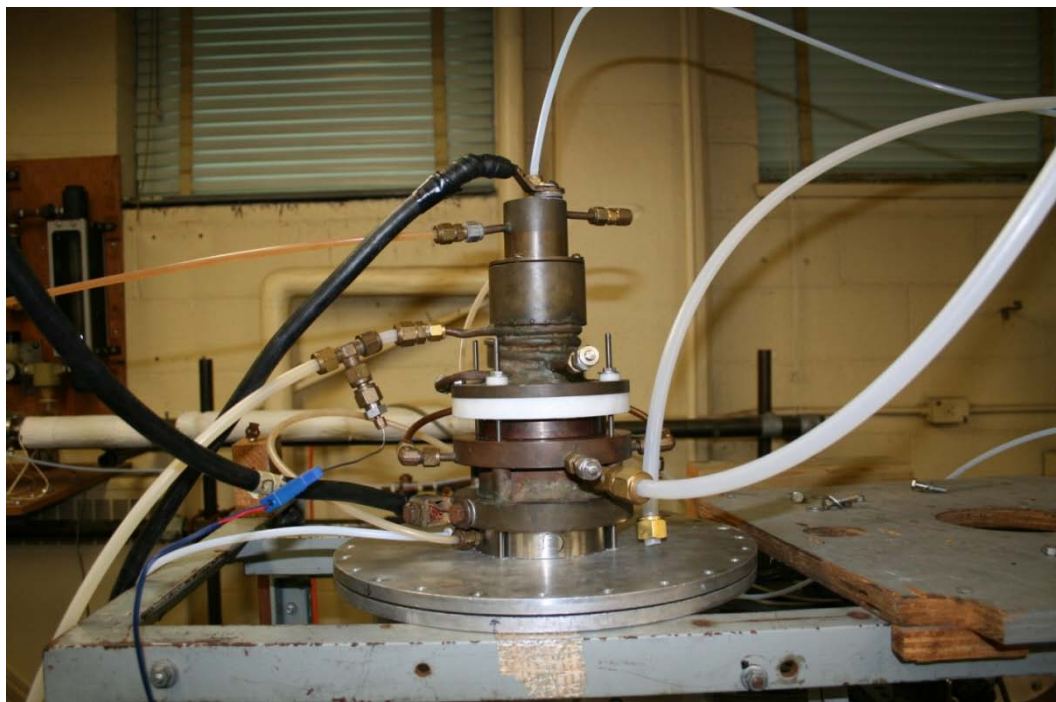


Figura 18. Tocha de plasma montada sobre a câmara de plasma.

A fotografia da câmara de plasma empregada é mostrada na Figura 19. A câmara de plasma é feita de alumínio e possui 46,7 cm de altura por 25,2 cm diâmetro interno. A parte superior da câmara (tampa) possui 25 cm de diâmetro, sendo hermeticamente fechada com o auxílio de um *O-ring*. O volume total da câmara de plasma é de 23,3 L.



Figura 19. Câmara de plasma ($\Phi_{\text{int}} = 25,2$ cm, $h = 46,7$ cm, $V_{\text{total}} = 23,3$ L).

A entrada de ar pode ser feita através da conexão Swagelok na parede da câmara. Os gases da exaustão saem na parte inferior da câmara, a qual é conectada por um trocador de calor (diâmetro interno = 2,1 cm e comprimento = 76,1 cm), que resfria os gases que o atravessam através do fluxo d'água. Para caracterização dos produtos formados, a câmara de amostragem era ligada ao monitor de hidrogênio (Beacon 200, RKI Instruments) com dois sensores (65-2440RK para a faixa de 0-1000 mg L⁻¹ e 65-2450RK para faixa de 0-4 %), ao analisador de gases (Greenline 6000, Eurotron Instruments), e à célula de FT-IR para amostragem de gás com janelas de seleneto de zinco (ZnSe). Finalmente, os gases deixavam o sistema através do sistema de exaustão do laboratório.

Os espectros de emissão do argônio foram obtidos, conectando-se a fibra óptica do espectrômetro UV-Vis (USB 4000, Ocean Optics Inc.) na parte inferior da câmara de plasma, quando o trocador de calor é desconectado, como mostrado na Figura 20. Um computador (Celeron 2.6 GHz, Intel) foi conectado ao espectrômetro UV-VIS através de um cabo USB para controle das condições de obtenção do espectro na faixa entre 180 e 890 nm.

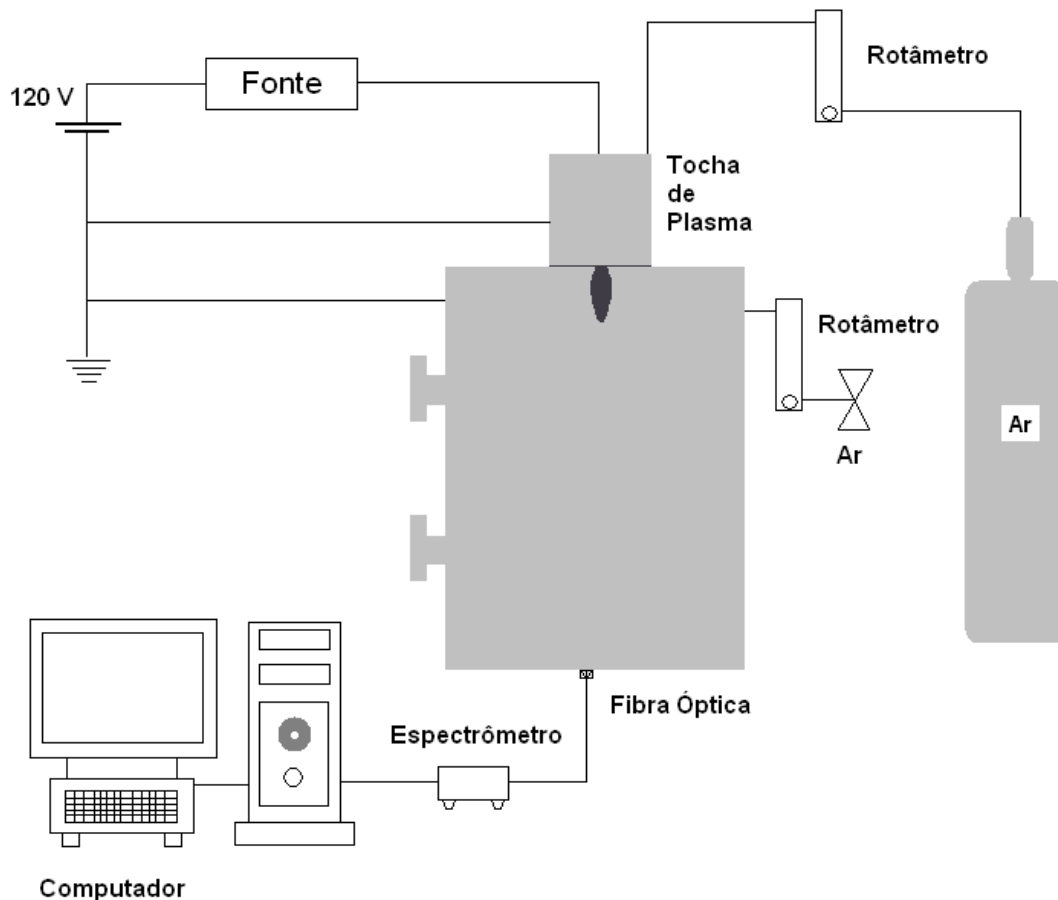


Figura 20. Aparato experimental para obtenção dos espectros de emissão.

A Figura 21 mostra as características elétricas da tocha de plasma, com vazão de argônio igual a 10 L min^{-1} .

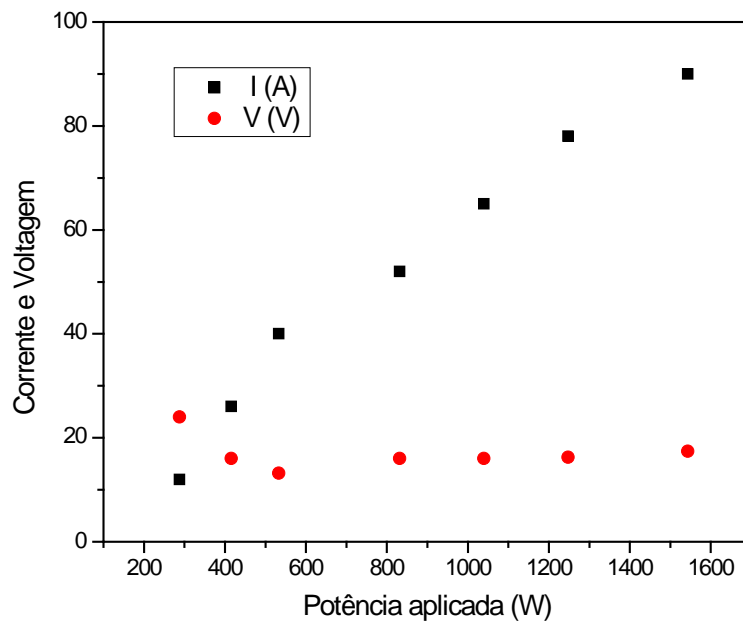


Figura 21. Corrente e tensão em função da potência aplicada na tocha de plasma ($Q_{Ar} = 10 \text{ L min}^{-1}$).

4.2.1. Condições experimentais

Um volume de 50 mL de água foi medido em cilindro graduado e transferido ao reator de alumina. O reator foi então colocado ao suporte de Dexion dentro da câmara de plasma, em que a distância entre o fundo do reator e o bico da tocha é fixada em 4,5 cm. Após tapar hermeticamente a câmara de plasma, foi admitido o fluxo de argônio por alguns minutos, até a concentração de oxigênio tornou-se relativamente constante e se estabilizou. A concentração mínima de oxigênio alcançada foi de 0,9 %. Na sequência a tocha de plasma foi ligada por 25 minutos a cada experimento.

A medida de concentração de algumas espécies gasosas como O_2 , CO , NO , e NO_2 foi feita através de um analisador de gases (Greenline 6000, Eurotron Instruments), de acordo com os métodos padrões da Agência de Proteção Ambiental (EPA) CTM-030 e CTM-034, aplicados

para analisadores eletroquímicos portáteis. A aquisição dos dados foi feita em intervalos de tempo de 1 min e após a aquisição os resultados foram transferidos ao computador através do software do analisador (DBGas 2004 v.3.0.3, Eurotron). As variações de concentração do hidrogênio em relação ao tempo foram monitoradas on-line através de um monitor de hidrogênio (Beacon 200, RKIU Instruments) com sensor (54-2440RK para a faixa entre 0 e 1200 mg L⁻¹). As concentrações de hidrogênio mostradas no monitor foram registradas em intervalos de 2 min.

Espectros de infravermelho (FT-IR) das celas de amostragem foram obtidos empregando-se o espectrômetro de FT-IR (FTS-40, BIO-RAD), controlado pelo software (BIO-RAD Win-IR, version 4.14). Este espectrômetro utiliza laser de He-Ne classe II, que opera em 632,8 nm. Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa entre 4000 e 400 cm⁻¹, empregando resolução de 8 cm⁻¹ e número de varreduras de 16 vezes.

Os experimentos foram conduzidos variando-se a potência aplicada de 0,3 a 1,6 kW enquanto a vazão de argônio foi mantida constante em 10 ou 20 L min⁻¹.

4.2.2. Medida da temperatura axial média do plasma

O conhecido método do diagrama de Boltzmann é baseado na análise da intensidade relativa de linhas no mesmo estado eletrônico. Assumindo a distribuição de Boltzmann para elétrons em cada estado temos, para a transição $k \rightarrow i$:^{7, 37,38}

$$\ln \frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}} = -\frac{E_k}{kT} + \ln \frac{n}{Z} \quad (28)$$

A temperatura pode ser determinada empregando-se as intensidades de algumas linhas de Ar. O gráfico de $\ln(I\lambda/Ag)$ contra E_k para diferentes linhas espectrais deve ser uma linha reta no qual o coeficiente angular é $1/kT$. O uso de um maior número de linhas espectrais possui a vantagem de melhorar a precisão na medida de temperatura.³⁹

As características espectroscópicas das linhas do Ar I na faixa entre 695 e 812 nm são listadas na Tabela IV, em que os dados foram sumarizados da biblioteca NIST⁴⁰, exceto para $\lambda = 738,40 \text{ nm}$ ⁴¹.

Tabela IV. Parâmetros espectroscópicos para linhas do Ar I.

λ (nm)	E_k (cm ⁻¹)	A (10 ⁸ s ⁻¹)	g_k
696,54	107496,4219	0,067	3
706,72	107289,7054	0,039	5
738,40	107290,0000	0,087	5
763,51	106237,5571	0,274	5
794,82	107131,7139	0,196	3
811,53	105462,7649	0,331	7

O espectrômetro UV-VIS foi controlado por seu software (Spectra Suite, Ocen Optics) com tempo de integração foi de 17 ms quando a potência aplicada era de 1,0 kW.

As espécies nas quais as linhas espectrais se originam são distinguidas como átomos neutros (denotadas pelo símbolo “I”), íons com uma carga (“II”), íons com duas cargas (“III”) etc. As linhas podem ser classificadas como linhas atômicas (por exemplo, Mg I, 285.212 nm) e vários outros tipos de linhas iônicas (por exemplo, Mg II 279.806 nm, Ln III 237.94 nm).⁴²

5. Resultados e Discussão

5.1. Produção de hidrogênio e negro de fumo através da decomposição do metano por plasma térmico de argônio

5.1.1. Caracterização do material sólido produzido na degradação do metano

O espectro Raman do material sólido produzido na reforma do metano é mostrado na Figura 22. O espectro apresenta a banda D em 1348 cm^{-1} , atribuída aos defeitos, impurezas, carbono amorfo ou nanotubos de parede múltipla e a sua harmônica em cerca de 2800 cm^{-1} . A banda G referente ao estiramento tangencial é observada em 1598 cm^{-1} . Espectros com estes perfis indicam que o carbono produzido na reforma é constituído de carbono amorfo ou nanotubos de parede múltipla.⁴³ Devido às condições empregadas na decomposição do metano neste trabalho, como pressão atmosférica e ausência de catalisadores no interior da câmara de plasma, o material produzido seja constituído, provavelmente, de carbono amorfo.

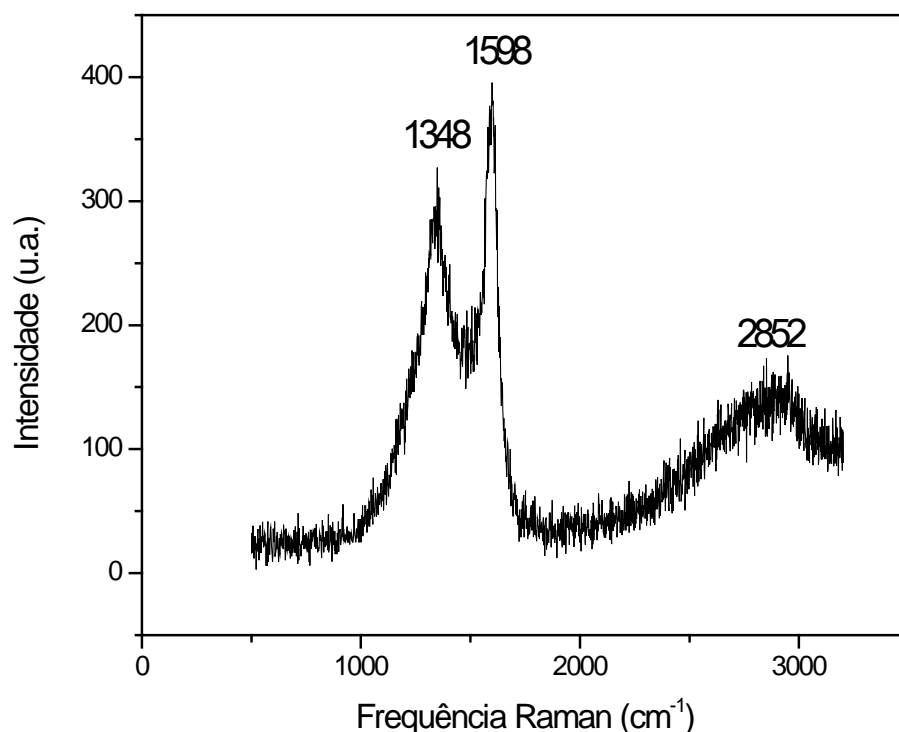


Figura 22. Espectro Raman do material sólido produzido na reforma do metano por plasma térmico ($Q_{Ar} = 15 \text{ L min}^{-1}$, $[\text{CH}_4] = 10,0 \%$ e $P = 4,5 \text{ kW}$).

As propriedades morfológicas do material sólido produzido, investigadas através do microscópio eletrônico de varredura são mostradas na Figura 23, que mostra diferentes ampliações: 1000 e 4000 vezes, respectivamente. Pode-se observar que o produto consiste de um grande número de nanopartículas, entrelaçadas umas as outras e orientadas aleatoriamente. Também é possível perceber através dessas imagens uma estrutura altamente desorganizada e a presença de estruturas de tamanhos variados que vão desde algumas dezenas de nanômetros até alguns micrômetros. A Figura 23b mostra, com melhor visibilidade, a presença de agrupamento de glóbulos com diâmetro menor que 100 nm, com características do negro de fumo na forma de aglomerados.

Kim *et al.*⁴⁴ mostraram o efeito da temperatura no tamanho das partículas produzidas na decomposição do metano por plasma térmico. Com o aumento da potência aplicada e conseqüentemente da temperatura do plasma, houve aumento do tamanho das partículas produzidas. Nas condições de menores potências a temperatura do gás é diminuída pela injeção do metano. Nestas condições o crescimento ou transformação em grafite dos materiais carbonáceos não é significativo e os produtos consistem de agregados de pequenas partículas de carbono.

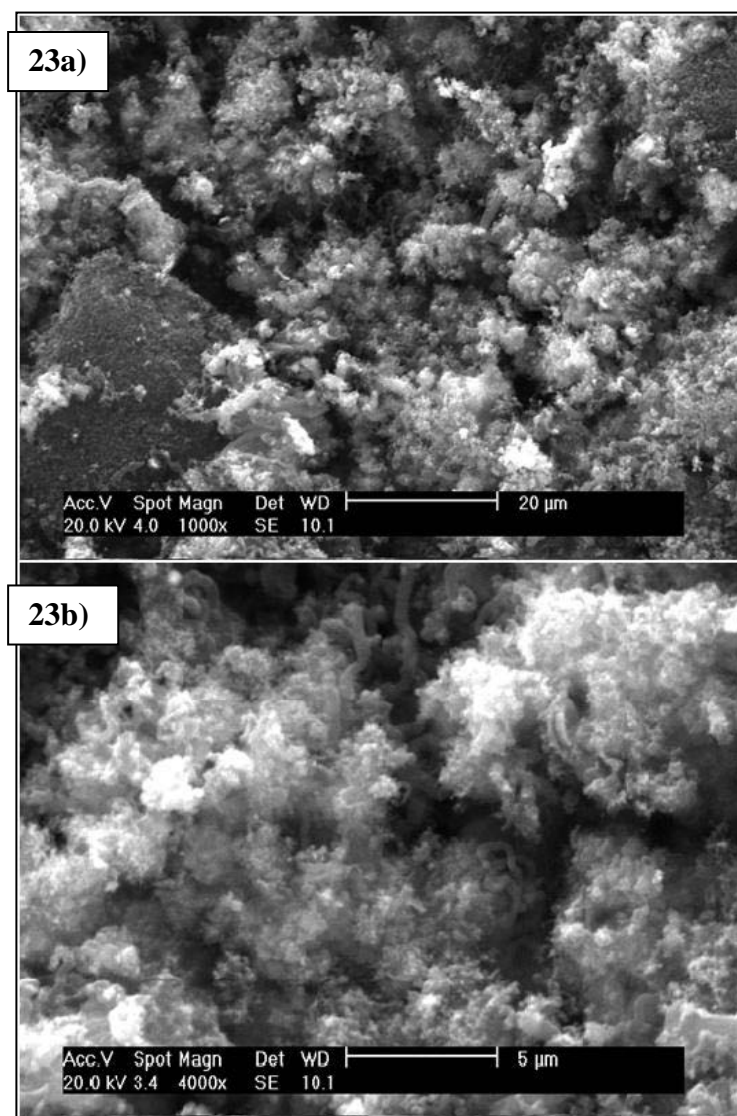


Figura 23. Imagem do material sólido produzido na reforma do metano por plasma, obtida pelo microscópio eletrônico de varredura; 23a) ampliação de 1000 vezes e 23b) ampliação de 4000 vezes.

As Figuras 24 e 25 mostram os resultados da análise elementar de SEM-EDS e CHNS, respectivamente. A análise de CHNS revelou que 81 % da amostra é composta de carbono e 1 % de hidrogênio. O restante da amostra contém ferro e tungstênio, como mostrado na análise de SEM-EDS. O tungstênio é proveniente do desgaste do cátodo da tocha de plasma em altas temperaturas. Já o ferro é proveniente da erosão da câmara de plasma, também provocada pela alta temperatura do plasma.

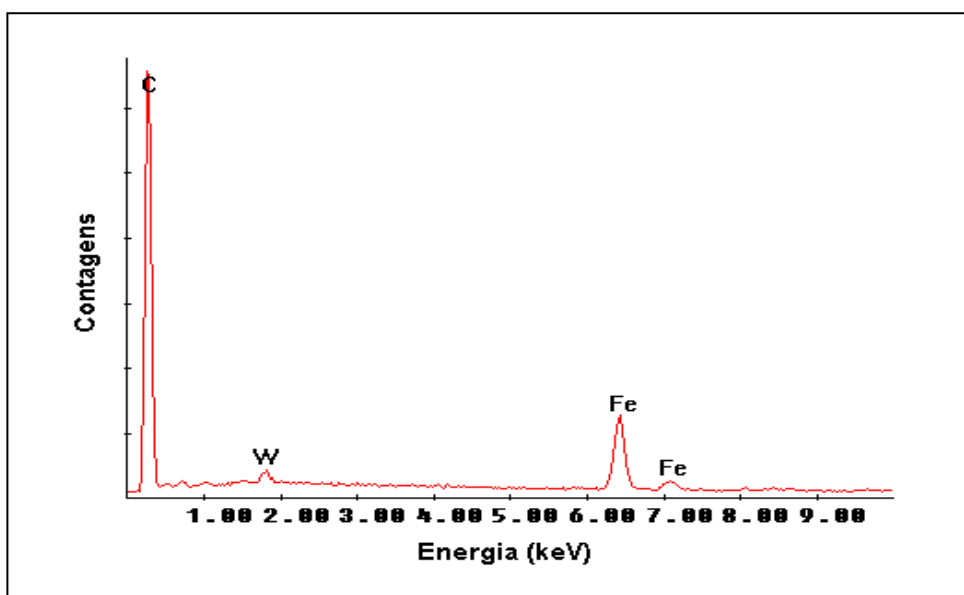


Figura 24. Espectro de SEM-EDS obtida do material sólido produzido na reforma do CH_4 por plasma.

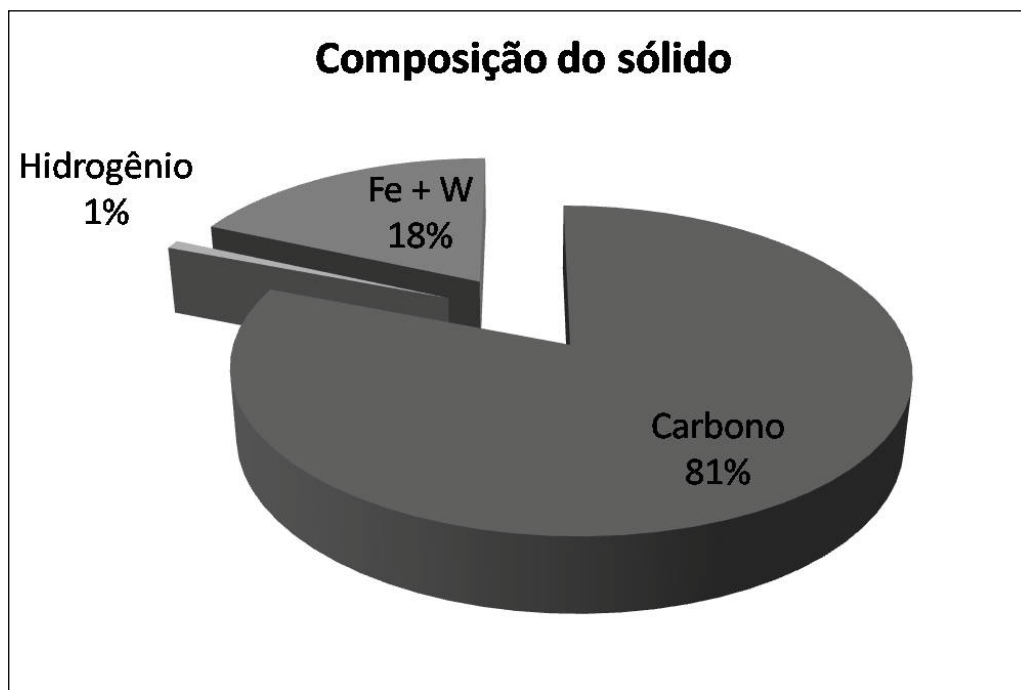


Figura 25. Composição da material sólido obtida através de análise de CHNS.

A análise de CHNS mostrou a ausência de enxofre no material sólido produzido. Este resultado revela que o enxofre contido na mistura sintética de biogás não é transformado em enxofre sólido, tampouco em compostos orgânicos de maior peso molecular que contenham enxofre.

A entalpia de combustão ($\Delta H^{\circ}_{\text{combustão}}$) do material sólido produzido foi de $-25,30 \text{ kJ g}^{-1}$. Em relação ao valor da entalpia de combustão do carbono puro de $-30,42 \text{ kJ g}^{-1}$, a diminuição da $\Delta H^{\circ}_{\text{combustão}}$ no material sólido produzido no presente estudo deve às impurezas como o ferro e tungstênio presentes em nossa amostra.

A Figura 26 mostra os resultados cromatográficos da extração sólido/líquido da amostra. Entre os três solventes testados na extração sólido/líquido (diclorometano, hexano e tolueno), os melhores resultados foram obtidos utilizando o tolueno e, portanto, são apresentados aqui somente os resultados obtidos com o emprego deste solvente. A extração mais eficaz com o emprego do tolueno se deve ao fato de compostos intermediários na formação do carbono identificados (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) serem mais solúveis neste solvente.

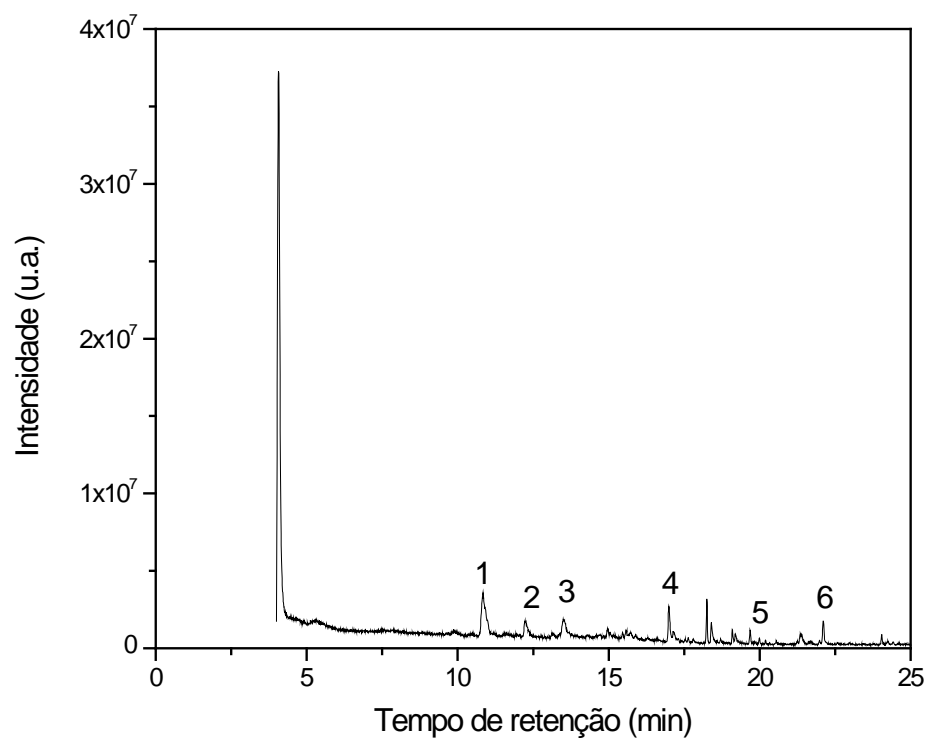
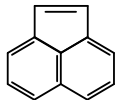
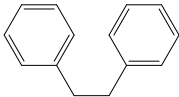
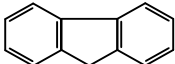
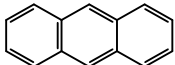
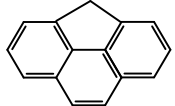
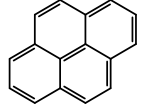


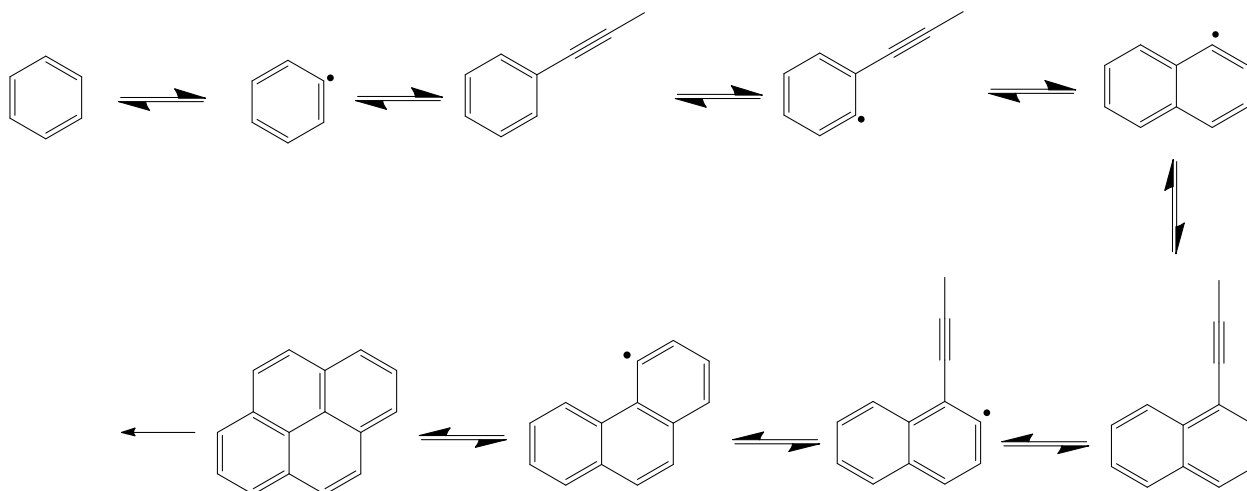
Figura 26. Perfil cromatográfico dos produtos sólidos adsorvidos no negro de fumo utilizando tolueno como fase extratora. Picos identificados: (1) acenaftileno; (2) bibenzil; (3). fluoreno, (4) antraceno; (5) ciclopenta[def]fenantreno; (6) pireno.

A estrutura molecular dos compostos identificados, enumerados no cromatograma acima é mostrada na Tabela V.

Tabela V. Nome e Estrutura molecular dos compostos identificados por GC-MS.

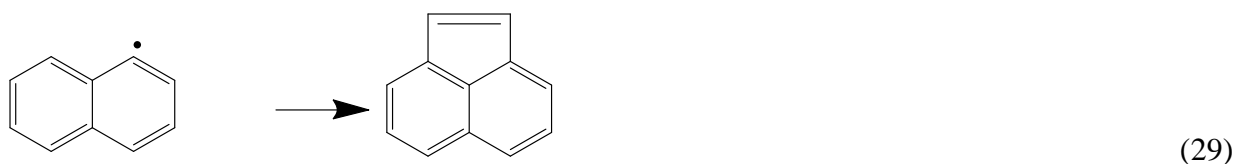
Intermediário	Estrutura molecular
1) acenaftileno	
2) bibenzil	
3) fluoreno	
4) antraceno	
5) Ciclopenta[def]fenantreno	
6) pireno	

Frenklach *et al.* fizeram um estudo extensivo sobre o mecanismo da formação do carbono sólido^{45,46,47} e propuseram que os compostos policíclicos aromáticos (PAH's) são os precursores da formação de carbono sólido a partir de hidrocarbonetos mais leves. Foi sugerido que o crescimento molecular na pirólise de hidrocarbonetos segue o processo sequencial em duas etapas: a abstração de hidrogênio que ativa as moléculas aromáticas e a adição de acetileno, que propaga o crescimento molecular. Foi demonstrado que este mecanismo de abstração de H e adição de C₂H₂, como ilustrado no Esquema 1 é capaz de descrever quase quantitativamente as concentrações máximas de PAH's em perfis de formação de carbono sólido.

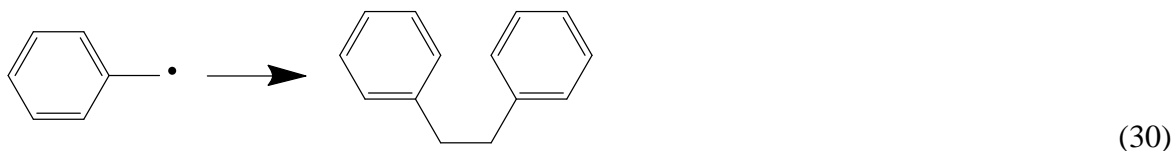


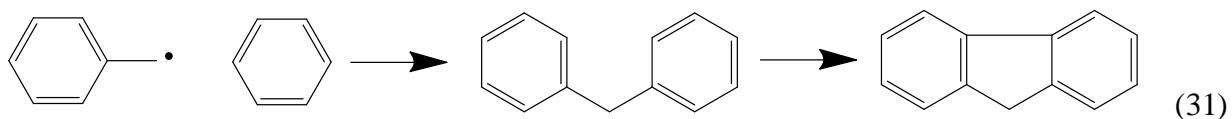
Esquema 1. Diagrama esquemático do mecanismo de abstração de hidrogênio e adição de acetileno para formação e crescimento de compostos policíclicos aromáticos.⁴⁶

A adição de acetileno ao radical 1-naftil pode ser responsável pela produção de anéis contendo 5 átomos de carbono. Similarmente a outras reações examinadas, o estudo de Frenklach *et al.*, ainda apresenta a isomerização ativada quimicamente do radical naftilvinil seguido pela eliminação de H o que leva a formação do acenaftileno, conforme a reação abaixo:

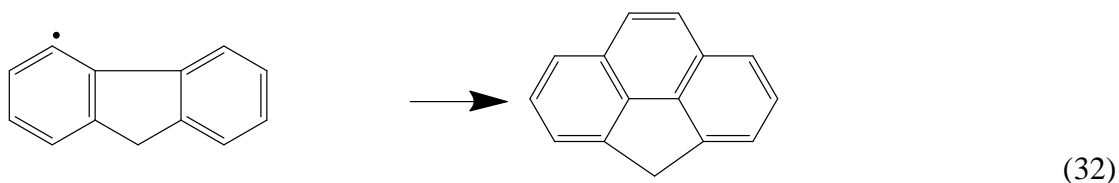


Mais recentemente foi proposto outro mecanismo para a formação de PAH's que contribui com o mecanismo de abstração de hidrogênio e adição de acetileno. Shukla *et al.*⁴⁸ propuseram o mecanismo de adição de fenil seguida pela eliminação de H e posterior ciclização. Este mecanismo explica a formação do bibenzil e do fluoreno como mostrado nas equações (30) e (31), respectivamente.⁴⁸





Posteriormente, a cadeia é aumentada a partir do fluoreno para formação do ciclopenta[def]fenantreno através do mecanismo de abstração de hidrogênio e adição de acetileno.



Entre os modelos termodinâmicos e cinéticos empregados para descrever a reforma por plasma, o modelo cinético parece ser mais realista, pois leva em conta as propriedades da mistura e do tempo de residência. Todos os estudos cinéticos são embasados em mecanismos químicos desenvolvidos na combustão. Os intermediários encontrados neste trabalho mostram a validade deste modelo, pois as espécies produzidas coincidem com aquelas formadas na combustão. A relevância do mecanismo cinético de combustão foi comprovada por Benilov *et al.*⁴⁹ em descargas de arcos de baixa corrente. Entretanto, o papel das espécies químicas carregadas ainda não foi estudado, e a validade do modelo para outras descargas de plasma permanece em aberto, particularmente na questão do processo de reforma envolver efeitos térmicos ou devido a presença de espécies carregadas ou ainda outras espécies.⁵⁰

5.1.2. Conclusões parciais

Foi constatado através da análise dos espectros Raman que o negro de fumo produzido possui estrutura amorfa, características dos mesmos.

A análise elementar do material sólido produzido indicou alta concentração do elemento carbono (81%), sendo o restante da amostra composta, principalmente por impurezas metálicas devido à erosão do *liner* e do cátodo provocada pela alta temperatura alcançada pelo plasma térmico.

As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura indicaram a presença de estruturas em forma de glóbulos da ordem de dezenas de nanômetros e maiores, sendo possível a observação de aglomerados.

O valor da entalpia de combustão do material sólido produzido ($-25,30 \text{ kJ g}^{-1}$) foi menor que aquele encontrado para o carbono grafite puro ($-30,42 \text{ kJ g}^{-1}$), devido às impurezas metálicas presentes na amostra.

Foram identificados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos tanto na fase sólida quanto na fase gasosa. Estes compostos são considerados como precursores da formação de carbono sólido, envolvendo um mecanismo de formação em fase gasosa.

5.2. Reforma do biogás por plasma térmico de argônio na presença de dissulfetos alquílicos

5.2.1. Análise dos gases

O perfil cromatográfico obtido pela extração das amostras gasosas utilizando fibra para SPME de PDMS/Carbowax é apresentado na Figura 27. Foram analisadas amostras dos gases contidos nos cilindros de metano e de dióxido de carbono, assim como a amostra de gases com o plasma desligado (somente com vazão de argônio) e da amostra da mistura de gases produzidos após a reação de reforma do biogás. As análises gases produzidos após a reação foram feitas visando à identificação dos intermediários.

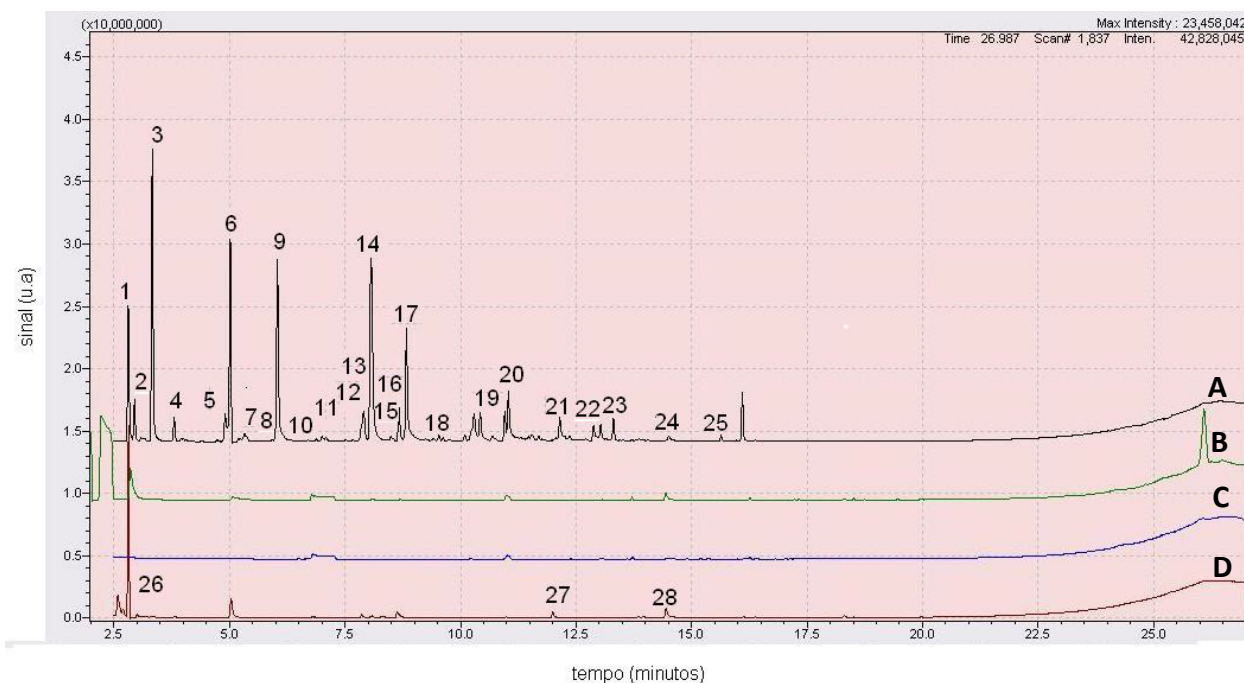

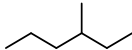


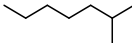




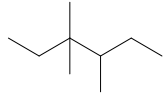
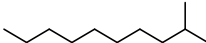

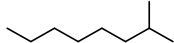

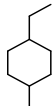

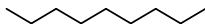
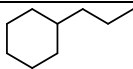


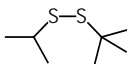

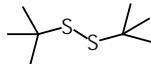

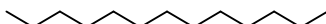


Figura 27. Perfil cromatográfico dos gases: A - impurezas de hidrocarbonetos e sulfetos contidas no cilindro de CH_4 ; B – plasma ligado somente com argônio; C - análise do CO_2 contido no cilindro e D - análise dos gases produzidos após o tratamento por plasma; a identidade dos picos enumerados é mostrada nas Tabelas VI e VII.

A Tabela VI mostra a identidade dos picos do perfil cromatográfico da Figura 27A, referente à análise dos gases contidos no cilindro de metano.

Tabela VI. Impurezas contidas no cilindro de metano em níveis traço.


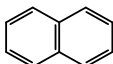
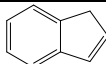
pico n°	Composto	Estrutura Química
1	Benzeno	
2	3-metil-hexano	
3	Heptano	
4	Metil-cicloexano	
5	2 metil-heptano	
6	Tolueno	
7	<i>Cis</i> -1, 3-dimetil-cicloexano	
8	<i>trans</i> -1, 3-dimetil-cicloexano	
9	Octano	
10	3,3,4 trimetil-hexano	
11	2 metil-decano	
12	Etil-ciclohexano	
13	2-metil-octano	
14	1,3 dimetil-benzeno	
15	1-etil-4-metilciclohexano	
16	1,2 dimetil-benzeno	

pico nº	Composto	Estrutura Química
17	Nonano	
18	Propil-ciclohexano	
19	1,2,3-trimetil-benzeno	
20	Decano	
21	Dissulfeto de 1-(metil-etil) (1,1 dimetiletil)	
22	Undecano	
23	Dissulfeto de di-tert-butila	
24	Dodecano	
25	Tridecano	

A Tabela VI mostra a estrutura molecular de dois compostos contendo enxofre como impurezas no cilindro de metano, em níveis traço. Uma grande vantagem do uso do plasma térmico para reforma do biogás se deve à grande sensibilidade do catalisador a impurezas, no caso da reforma catalítica. Compostos que contêm enxofre, cloro ou metais pesados desativam os catalisadores. Portanto, os gases que entram nos sistemas catalíticos são normalmente pré-tratados para remoção de contaminantes nos processos industriais.⁵

Os hidrocarbonetos contidos no cilindro de metano tiveram sua concentração diminuída quase totalmente após a descarga elétrica, com exceção do benzeno, que teve sua concentração aumentada (Figura 27D). Os compostos produzidos pela descarga de plasma, identificados por SPME-GC-MS, foram benzeno (C_6H_6), indeno (C_9H_8) e naftaleno ($C_{10}H_8$), como apresentado na Tabela VII.

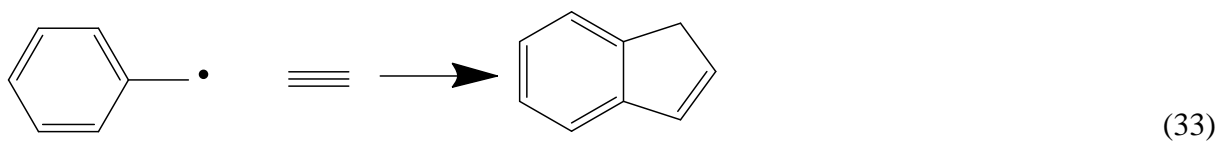
Tabela VII. Intermediários produzidos na reforma do biogás por plasma térmico.

pico n°	Intermediário	Estrutura Química
26	benzeno	
27	naftaleno	
28	Indeno	

Os compostos policíclicos aromáticos (PHA's) são intermediários na formação do carbono sólido.⁴⁵⁻⁴⁸ O mecanismo de produção destas espécies envolve duas etapas: a abstração de hidrogênio, que ativa as moléculas aromáticas e a adição de acetileno, que propaga o crescimento molecular.⁴⁵ Foi demonstrado por Wang *et al.* que o mecanismo de abstração de hidrogênio (H) e adição de C₂H₂, como mostrado no Esquema 1, é capaz de descrever quase quantitativamente os picos de concentração de PAH's.⁴⁶ A identificação destes intermediários pela amostragem direta na fase gasosa ratifica a teoria de que o crescimento destas espécies se dá em fase gasosa.⁵¹

Devido ao pequeno excesso de metano em relação ao dióxido de carbono neste experimento, houve pequena formação de carbono, ratificando o mecanismo acima proposto, através da formação do naftaleno como intermediário na nucleação do carbono.

Mais recentemente, foi proposto por Shukla *et al.*⁴⁸ outro mecanismo para formação de PHA's que contribui ao mecanismo de abstração de hidrogênio e adição de acetileno. Neste trabalho foi proposto o mecanismo de adição de radical fenil seguida pela eliminação de H e posterior ciclização. Este mecanismo explica a formação de indeno como mostra a equação (33).



O monóxido de carbono (CO) foi o único produto oxigenado identificado por GC-TCD. Nas análises por GC-MS, nenhum outro composto oxigenado foi identificado, indicando alta

seletividade na produção de CO no processo. A tecnologia de plasma térmico oferece vantagens em relação aos outros tipos de descargas elétricas, tais como alta conversão de reagentes e altos rendimentos dos produtos em elevadas vazões gasosas, podendo, portanto ser aprimorada para aplicação industrial.³²

O presente trabalho mostrou viabilidade do emprego do plasma térmico para reforma do biogás, sem necessidade de pré-tratamento dos gases para remoção de compostos contendo enxofre. Não havendo a necessidade de pré-tratamento do gás significa economia de tempo, de energia despendida no processo e de reagentes utilizados.

Goujard *et al.*³⁵ empregou descarga por barreira dielétrica para reforma do biogás e identificou diferentes produtos oxigenados, incluindo espécies como CH₃OH, CH₃OCH₃ e C₂H₅OH. Jiang *et al.*⁵² encontrou C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈, *n*-C₄H₁₀, *i*-C₄H₁₀ e metanol como produtos da reforma, empregando descarga por barreira dielétrica (DBD) e zeólita. A formação destes compostos por plasma frio e a ausência dos mesmos com o emprego de plasma térmico indica um diferente mecanismo de reação da reforma do biogás por plasma térmico, que depende do tipo de descarga utilizada e da temperatura de trabalho.

Kraus *et al.*⁵³ investigaram a reforma do biogás por descarga de barreira dielétrica utilizando espectroscopia de emissão para obter o modelo cinético. A descarga elétrica foi considerada a fonte de elétrons capaz de dissociar as moléculas na fase gasosa, de acordo com as reações plasmo-químicas:



Analogamente às reações anteriores, as reações térmicas consideradas foram:





Em que M representa um átomo ou molécula contida no meio.

5.2.2. Efeito da potência aplicada à tocha

A Figura 28 mostra o efeito da potência aplicada à tocha de plasma na conversão do metano e do CO_2 . A concentração inicial de CO_2 e metano foram de 5,9 e 5,0 %, respectivamente. Pode-se perceber que a percentagem de decomposição do metano decresce levemente de 74,5 para 70,9 % no intervalo de potência aplicada, enquanto a percentagem de conversão do CO_2 aumenta acentuadamente de 62,7 % para 77,5 %. Quando a potência aplicada foi de 6,5 kW, a tocha não mostrou um comportamento estável e a conversão do metano foi menor que a conversão do dióxido de carbono. Devido a estes resultados obtidos, a potência aplicada escolhida foi de 4,5 kW nos experimentos para avaliação do efeito da concentração de metano e CO_2 , pois alcança um valor intermediário na conversão dos gases.

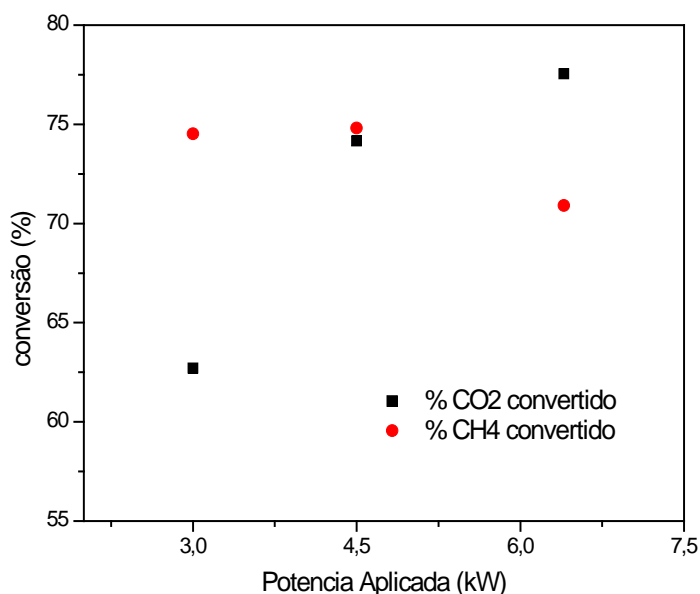


Figura 28. Efeito da potência aplicada na percentagem de conversão do metano e dióxido de carbono.

5.2.3. Efeito da concentração do metano

A Figura 29 mostra a conversão dos reagentes em função da concentração de metano injetado (4,0 a 12,0 %) mantendo-se constante a concentração de dióxido de carbono (7,0 %). Pode ser notado que a conversão de CO_2 diminui com qualquer incremento de CH_4 injetado, enquanto a conversão do metano diminuiu somente a partir de 9,0 % de CH_4 inicial. A partir deste ponto começa também a formação de carbono sólido, que pode ser atribuída à reação de decomposição do metano (reação (9)). Quando a concentração de metano no meio é elevada, menos CO_2 é convertido na reação de reforma, o que leva à decomposição pirolítica do metano através da reação (9), produzindo fuligem.

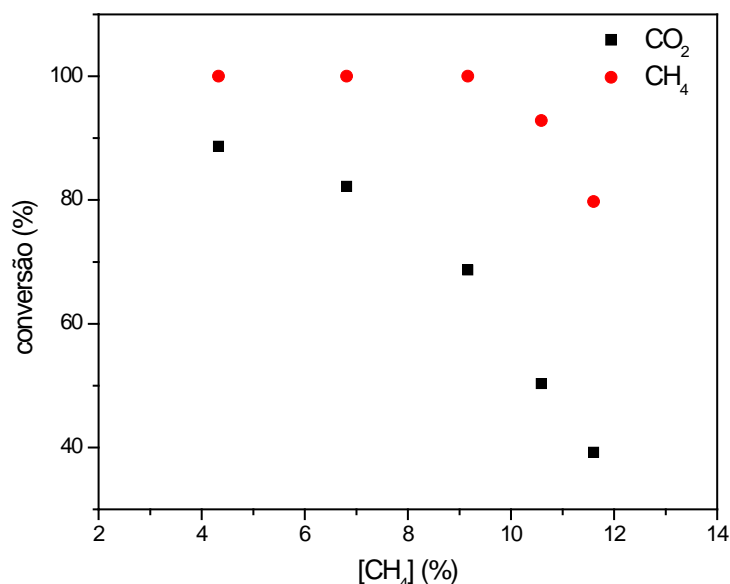


Figura 29. Efeito da concentração de metano na conversão do metano e dióxido de carbono ($[\text{CO}_2]_{\text{inicial}} = 7,0 \%$).

Outra explicação para diminuição da conversão dos reagentes se deve à diminuição da energia térmica disponível, por mol de reagentes, uma vez que a potência aplicada na tocha é constante. Isso se deve ao fato da energia de ativação ser uma propriedade extensiva, que depende da quantidade de material que o sistema contém.

A Figura 29 mostra o favorecimento da conversão de metano e do dióxido de carbono em concentrações menores de metano. Este comportamento é completamente diferente da reação de reforma empregando-se catalisadores. Em um sistema catalítico convencional, utilizando-se níquel suportado, a conversão de CH_4 aumenta com a diminuição da concentração de metano, enquanto a conversão de CO_2 diminui, o que concorda com os cálculos termodinâmicos.^{54,55} Neste trabalho o resultado experimental obtido com plasma térmico não segue os resultados calculados, mostrando o caráter de não-equilíbrio da ativação por plasma ou dissociação por impacto de elétrons.⁵⁵

O plasma consiste em uma mistura de elétrons, átomos ou moléculas altamente excitadas, íons, radicais, fótons, etc e possui, portanto uma química bastante complexa. A taxa de todas essas reações de descarga depende da energia do elétron, densidade eletrônica, temperatura do gás e propriedades dos gases. Porém, a presente compreensão da química do plasma é ainda limitada; sendo ainda difícil de prever teoricamente os produtos finais. Portanto, a maior parte das contribuições na área é, em sua maior parte, fundamentada em experimentos.⁵⁰

5.2.4. Efeito da concentração do dióxido de carbono

A Figura 30 mostra a conversão dos reagentes em função da concentração de CO₂ injetado, mantendo-se constante a concentração de metano (8,0 %). Pode ser notado que a conversão de ambos os reagentes aumenta no intervalo de [CO₂] entre 3,2 e 10,1 %, quando atinge seu valor máximo. Em concentrações de CO₂ mais elevadas a conversão dos reagentes decresce e inicia-se a produção de carbono. Esta produção de carbono pode ser explicada através da reação de Boudouard (17) em que ocorre uma diminuição da conversão de CO₂ e do rendimento de CO, devido ao excesso de CO produzido pela reação de reforma do biogás (15). Quando a concentração de CO produzido na reforma alcança um valor elevado, excedendo as constantes de equilíbrio das reações citadas, as reações de produção de carbono sólido se acentuam, aumentando assim a concentração de CO₂ e C no meio.

Rueangjit *et al.*⁵⁵ investigou a reforma do biogás por *gliding arc* e mostrou que o dióxido de carbono presente no meio aumentou a conversão de metano, reduziu a quantidade de carbono sólido gerado e diminuiu o consumo da energia específica. Yang *et al.*⁵⁶ empregaram descarga tipo agulha na reforma do biogás e também observou que a formação de carbono depende fortemente da composição dos gases injetados. Entretanto, o presente trabalho demonstrou que o excesso de CO₂ aumenta a conversão de metano e reduz a quantidade de carbono sólido gerado até o limite de aproximadamente $[CO_2]/[CH_4] = 1,3$.

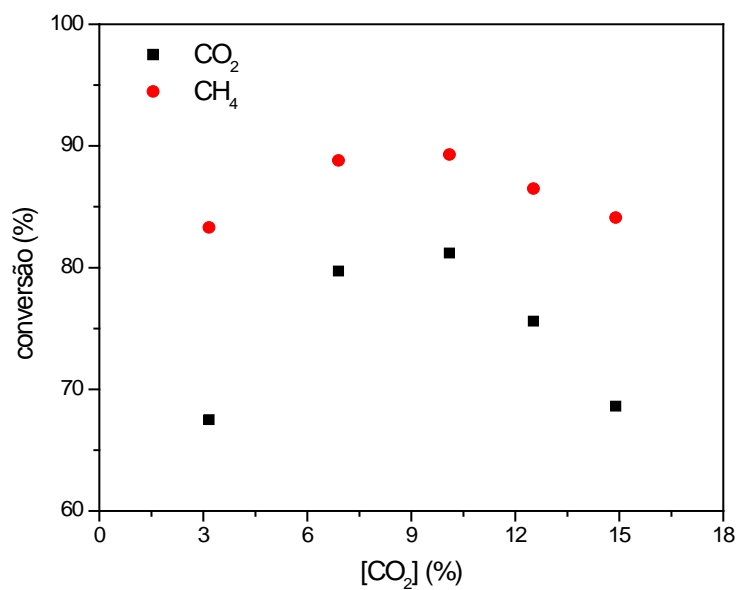


Figura 30. Efeito da concentração de CO₂ na conversão do metano e dióxido de carbono ([CH₄]_{inicial} = 8,0 %).

Na maior parte das condições estudadas, a conversão do metano foi superior a conversão do dióxido de carbono. Comportamento semelhante foi encontrado por Goujard *et al.* ³⁵, indicando que tal comportamento é causado pelos efeitos da ativação por plasma e por sua alta temperatura.

5.2.5. Rendimento de hidrogênio, habilidade de conversão, eficiência energética e consumo de energia específica.

As Figuras 31 e 32 mostram cromatogramas dos produtos da reforma da mistura de CH₄ e CO₂ (após aplicação da descarga) obtidos no GC-TCD. O rendimento de hidrogênio foi de 77,1 % quando [CH₄]/[CO₂] ≈ 1 aplicando-se 4,5 kW.

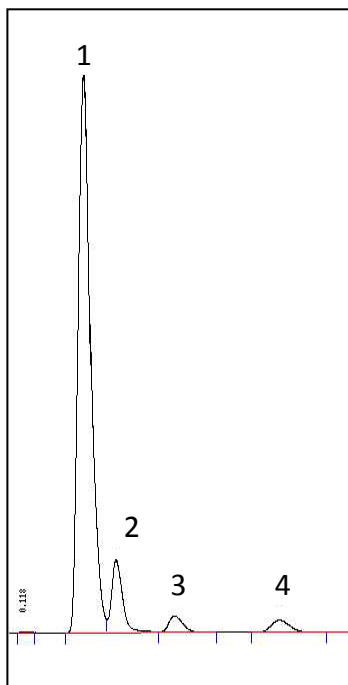


Figura 31. Perfil cromatográfico da mistura após a reforma obtida na coluna Poropak Q; (1) ar atmosférico; (2) metano; (3) dióxido de carbono e (4) C₂H₂?

O cromatograma mostrado na Figura 31 apresenta os picos referentes ao ar atmosférico, metano e dióxido de carbono, respectivamente. O pico número 4 da Figura 33 é provavelmente de um hidrocarboneto produzido de peso molecular baixo, pois não foi possível identificá-lo pela técnica de SPME-GC-MS. Provavelmente este composto foi formado pelo craqueamento do metano, podendo ser o acetileno, segundo a reação:



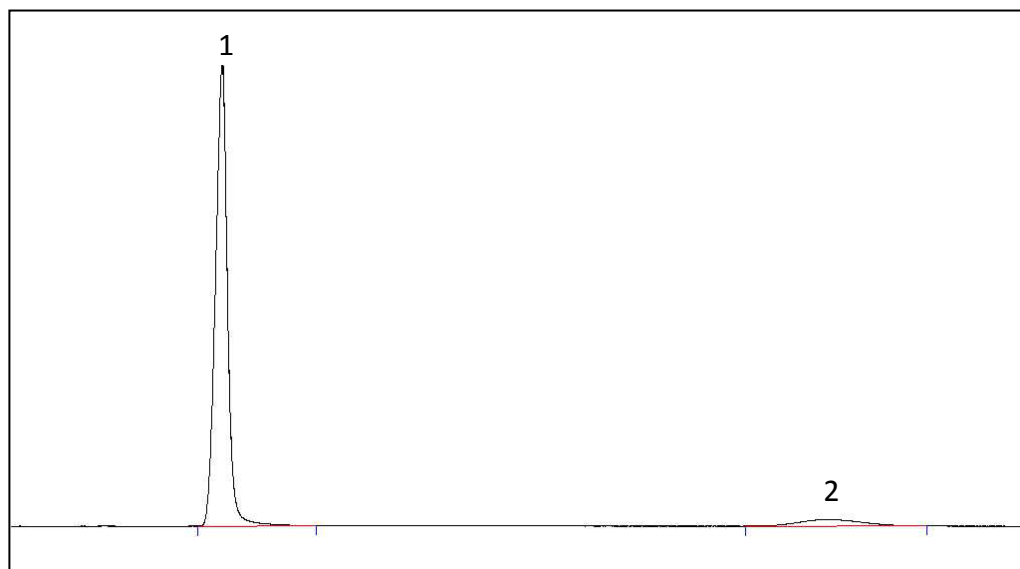


Figura 32. Cromatograma da mistura após a reforma obtida na coluna de peneira molecular 5A; (1) hidrogênio e (2) monóxido de carbono.

A habilidade de conversão, calculada com auxílio da equação (25), foi de 0,41 mmol de CH_4 e CO_2 por kJ. A Tabela VIII mostra a habilidade de conversão do biogás empregando-se diferentes tipos de descarga. Em relação ao plasma frio (pulsado de alta frequência) a habilidade de conversão encontrada neste trabalho foi menor, devido à menor potência aplicada empregada em plasmas frios. A maior habilidade de conversão, obtida experimentalmente até agora, foi com a aplicação de descarga luminosa, com habilidade para converter 12,21 mmols de reagentes por kJ. Já em comparação ao trabalho de Tao *et al.*³² utilizando plasma térmico, o presente trabalho apresentou menor habilidade de conversão devido à menor potência aplicada e vazão total utilizada neste trabalho; além de não se utilizar catalisadores. Maiores habilidades de conversão podem ser obtidas com a modificação do design da câmara. Estas modificações podem ocorrer com o emprego de um *liner* de grafite e melhor preservação do calor no interior da câmara, com auxílio de isolantes térmicos. Um posterior incremento na habilidade de conversão pode ser obtido com o uso de um trocador de calor para pré-aquecer os reagentes, assim como o emprego de catalisadores e da otimização dos parâmetros operacionais.⁵⁷

Tabela VIII. Comparação da habilidade de conversão de diferentes plasmas.

Plasma	Vazão total (mL min ⁻¹)	P (kW)	E mmol (CH ₄ +CO ₂) kJ ⁻¹	Referência
Ponto a ponto	200	Não informado	2,40	58
Pulsado de alta frequência	100	0,03	0,68	59
Luminoso	2200	0,07	12,21	60
Térmico	36700	9,60	2,30	32
Térmico	18000	4,50	0,41	Este trabalho

E = habilidade de conversão

A eficiência energética de 4,37 %, calculada pela equação (26) pode também ser melhorada com a modificação do design da câmara de plasma ou ainda pelo emprego de um gás com maior condutividade térmica que o argônio, como por exemplo, nitrogênio. Para ilustração, a condutividade térmica do argônio é de 0,016 W mK⁻¹ e a do nitrogênio é de 0,024 W mK⁻¹. Quanto maior a capacidade do gás de conduzir calor, mais eficiente será a troca térmica entre o gás de plasma e os reagentes no interior da câmara de plasma, aumentando, desse modo, a eficiência energética final. Entretanto, o emprego do nitrogênio como gás de plasma pode causar danos na tocha, devido ao alto calor gerado e à formação de produtos tóxicos, como o cianeto (CN).⁶¹

A energia específica consumida foi definida como a razão entre a potência elétrica e a quantidade de hidrogênio produzida na reforma. Neste caso, o consumo de energia específica foi de 815 MJ kg^{-1} de H_2 . Se considerarmos que todo o monóxido de carbono produzido seja transformado em H_2 através da reação de deslocamento d'água (equação (7)), esse valor cairia pela metade, ou seja, 407 MJ kg^{-1} de H_2 .

Entretanto, a produção de hidrogênio puro não é o objetivo deste trabalho, já que uma elevada entalpia é necessária para produção de H_2 na reforma do biogás ($123,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ de H_2) comparado a reforma a vapor ($63,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ de H_2), mais empregado industrialmente. O gás de síntese produzido pode ser empregado para produção de outros hidrocarbonetos pelo processo Fisher-Tropsch ou ainda para produção de metanol com auxílio de catalisadores. A produção de substâncias líquidas com alta entalpia de combustão é vantajosa, devido à facilidade de transporte e armazenamento dos mesmos.

Outra aplicação do gás de síntese produzido é como combustível, em células combustíveis. Em muitos casos tanto o hidrogênio quanto o monóxido de carbono podem ser empregados para alimentação de células combustíveis. Isto é devido ao fato de a conversão da mistura de H_2O e CO (equação 7) ocorrerem facilmente em células combustíveis, em compartimento separado recheado com catalisador ou diretamente sobre o eletrodo, que age como um catalisador, consumindo imediatamente o hidrogênio gerado. Portanto, fontes de CO podem ser consideradas quase equivalentemente a uma fonte de H_2 .⁵

5.2.6. Conclusões parciais

O presente trabalho mostrou a viabilidade do emprego do plasma térmico para reforma do biogás, sem necessidade de pré-tratamento dos gases para remoção de compostos contendo enxofre, resultando, portanto, em economia de energia e reagentes utilizados no pré-tratamento.

Os compostos produzidos pela descarga de plasma foram benzeno (C_6H_6), indeno (C_9H_8) e naftaleno ($C_{10}H_8$), precursores da formação de carbono, uma vez que não houve excesso de dióxido de carbono neste experimento, o que favorece pequena formação de carbono. Outros hidrocarbonetos contidos como impurezas no cilindro de metano tiveram suas concentrações diminuídas quase totalmente. Nenhum composto oxigenado foi identificado, indicando alta seletividade na produção de CO. Em comparação a outros tipos de descarga por plasma, a tecnologia de plasma térmico oferece vantagens como alta conversão de reagentes e rendimento dos produtos, permitindo trabalhar com grandes vazões gasosas e, portanto, ser aperfeiçoada para aplicação industrial. A formação de diferentes compostos por plasma frio e térmico indica um diferente mecanismo de reação da reforma do biogás, que depende do tipo de descarga empregada.

Aumentando-se a potência aplicada, houve aumento de conversão do metano e do dióxido de carbono na faixa em que o plasma é estável, entre 3,0 e 4,5 kW.

Quando a $[CO_2] = 7,0 \%$ e variando-se a $[CH_4]$ de 4,0 a 12,0 %, houve diminuição da conversão de CO_2 . A partir de 9,0 % de $[CH_4]$ a conversão do CH_4 também diminuiu, acompanhada pela formação de carbono sólido. Comparando-se com o processo catalítico que não segue este comportamento, o processo por plasma demonstra o caráter de não-equilíbrio da ativação por plasma ou dissociação por impacto de elétrons.

A conversão dos reagentes em função da concentração de CO_2 injetado aumenta no intervalo de $[CO_2]$ entre 3,2 e 10,1 %, quando atinge seu valor máximo. Em concentrações de CO_2 mais elevadas a percentagem de conversão dos reagentes decresce e inicia-se a produção de carbono, devido, provavelmente, ao excesso de CO produzido pela reação de reforma. A

conversão do metano por plasma térmico é superior a conversão do dióxido de carbono, indicando ser causado pelo efeito da ativação por plasma e por sua alta temperatura.

A habilidade de conversão, eficiência energética e rendimento de hidrogênio foram de 0,41 mmol ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) kJ^{-1} , 4,37 % e 77,1 % respectivamente, quando se utilizou a razão $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 1$. O consumo de energia específica nestas condições foi de 815 MJ kg^{-1} de H_2 . Uma posterior otimização destes parâmetros pode ser obtida pela modificação do design do reator, como o melhoramento do isolante térmico.

5.3. Produção de hidrogênio através da decomposição da água por plasma térmico

5.3.1. Medida de temperatura do jato de plasma

A Figura 33 mostra o espectro de emissão do argônio registrado quando se utilizou vazão de argônio de 20 L min^{-1} e potência de $1,0 \text{ kW}$. Na faixa entre 687 e 817 nm a intensidade das linhas atômicas foram maiores, conforme mostra a Figura 34. Os comprimentos de onda usados para determinação da temperatura são listados na Tabela IV, que são as linhas mais resolvidas.

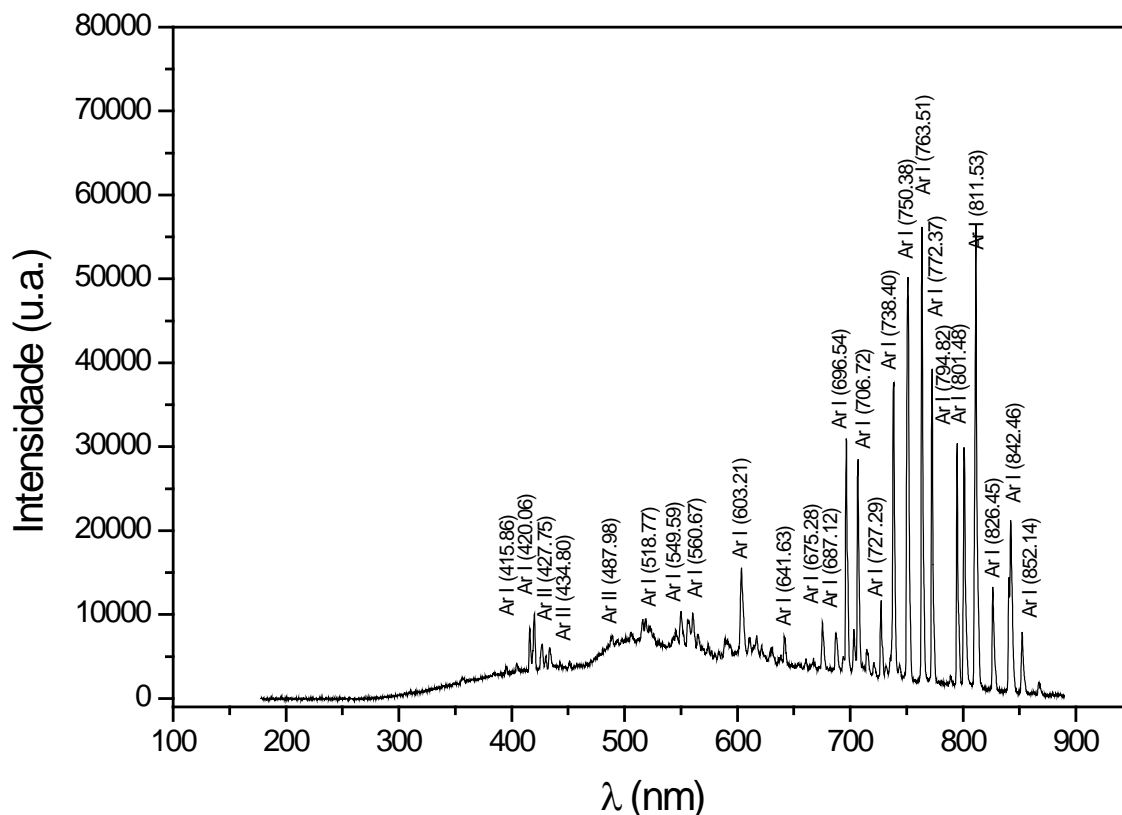


Figura 33. Espectro de emissão do jato de plasma de Ar entre 180 e 890 nm ($Q_{\text{Ar}} = 20 \text{ L min}^{-1}$ e potência aplicada = $1,0 \text{ kW}$).

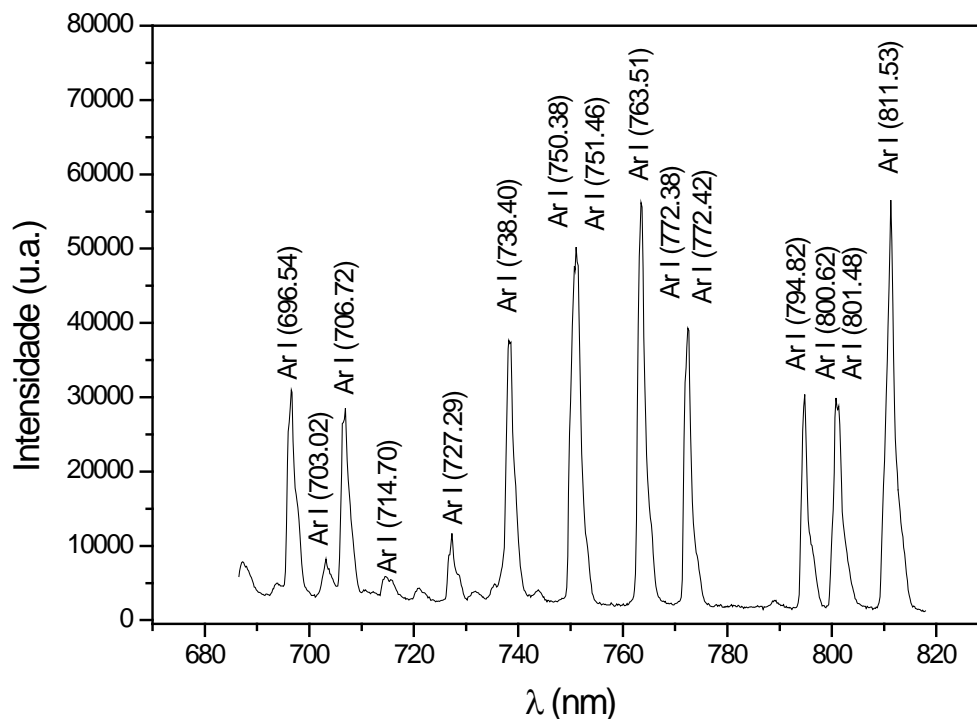


Figura 34. Espectro de emissão das linhas de Argônio I de 680 a 820 nm ($Q_{Ar} = 20 \text{ L min}^{-1}$ e potência aplicada = 1,0 kW).

Assumindo o equilíbrio termodinâmico local e com base nas informações da intensidade das linhas e das constantes mostradas na Tabela IV, a temperatura foi determinada através do gráfico de Boltzmann, como mostra a Figura 35. O coeficiente angular da reta foi obtido e o coeficiente de correlação foi de 0,90 para os pontos. A temperatura axial média calculada foi $1974 \text{ }^{\circ}\text{C}$ quando $Q_{Ar} = 20 \text{ L min}^{-1}$ e potência aplicada de 1,0 kW.

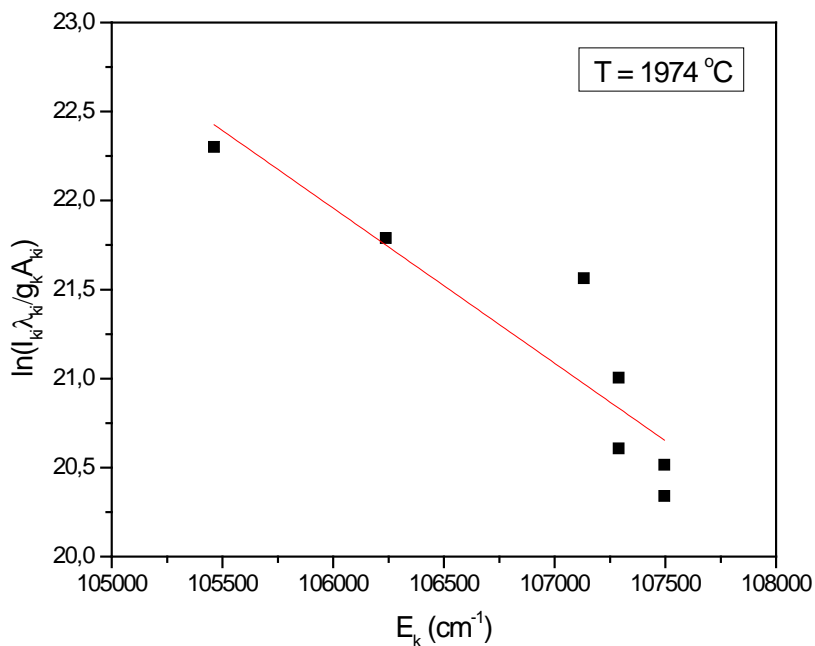


Figura 35. Gráfico de Boltzmann para linha de Ar I ($Q_{Ar} = 20 \text{ L min}^{-1}$ e potência aplicada = 1,0 kW).

Neste trabalho não foi feita a transformação de intensidade para obter o coeficiente de emissão volumétrico pela inversão de Abel, devido às condições experimentais. Conseqüentemente, os valores obtidos neste trabalho representam o valor médio ao longo do caminho óptico.³⁸

A Figura 36 mostra o efeito da potência aplicada na temperatura axial média. A temperatura axial média aumenta com o aumento da potência aplicada de 1798 °C (0,4 kW) para 1974 °C (1,0 kW).

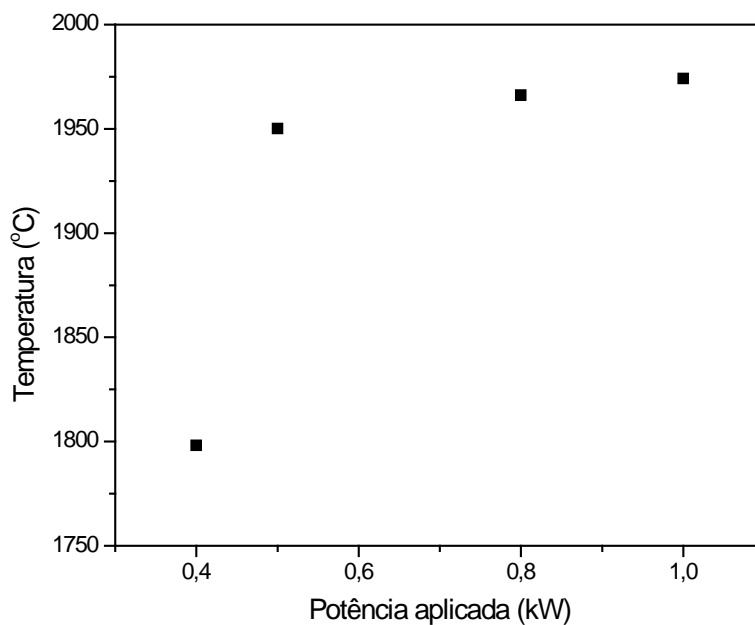


Figura 36. Efeito da potência aplicada na temperatura axial média do plasma de Ar ($Q_{Ar} = 20 \text{ L min}^{-1}$).

A Figura 37 mostra o efeito da vazão de argônio na temperatura axial média. Pode ser notado que a temperatura axial média aumenta com o aumento da vazão de, 1862 °C (10 L min^{-1}) para 1950 °C (20 L min^{-1}). Este aumento da temperatura com o aumento da vazão de argônio se deve à maior resistência provocada pelo incremento na vazão de gás de plasma.

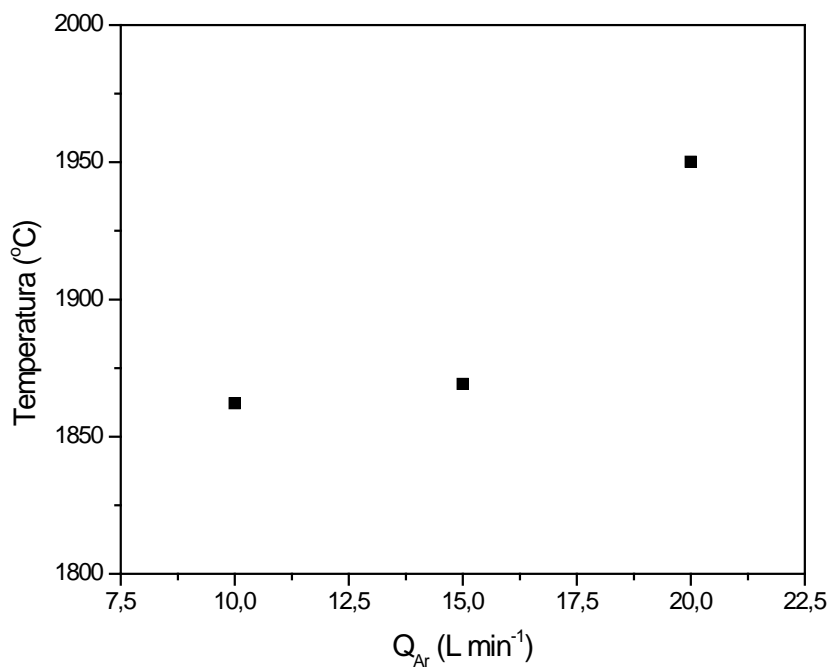


Figura 37. Efeito da vazão de argônio na temperatura axial média do plasma ($P = 0,5$ kW).

5.3.2. Temperatura próxima a parede do reator

O perfil de temperatura média, medida próxima a parede do reator, é mostrado na Figura 38. A temperatura aumenta de 89,7 °C para 158,5 °C com o aumento da potência aplicada de 0,4 para 1,0 kW, mantendo-se constante a vazão de argônio em 20 $L \cdot min^{-1}$. Este comportamento confirma a medida de temperatura pelo gráfico de Boltzmann, em que a temperatura também aumenta com o aumento da potência aplicada na tocha.

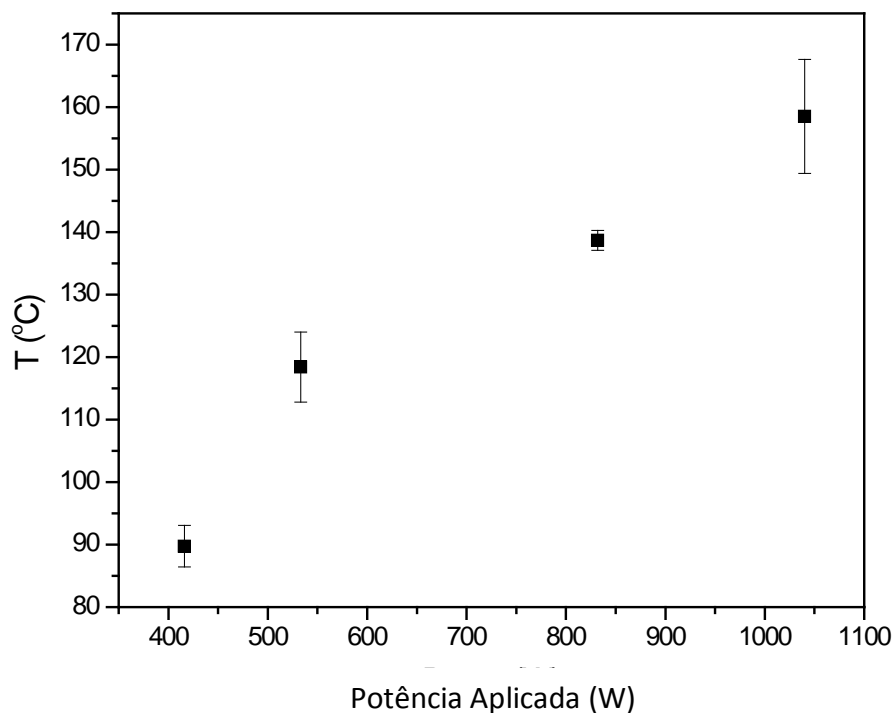


Figura 38. Perfil da temperatura próxima a parede do reator em função da potência aplicada na tocha ($Q_{Ar} = 20 \text{ L min}^{-1}$).

5.3.3. Produtos gasosos da decomposição da água

5.3.3.1. Hidrogênio

A Figura 39 mostra a concentração de hidrogênio produzido na decomposição da água em função do tempo, primeiramente aplicando-se 0,4 kW e, posteriormente, aumentando-se a potência aplicada para 0,5 kW. O aumento da potência aplicada de 0,4 kW para 0,5 kW, após 22 minutos, provocou um aumento na concentração de hidrogênio. Este fato deve-se primariamente ao aumento da temperatura da tocha de plasma, como mostrado na seção 5.3.1., que aumenta a

velocidade das reações de decomposição d'água, produzindo assim maior quantidade de hidrogênio.

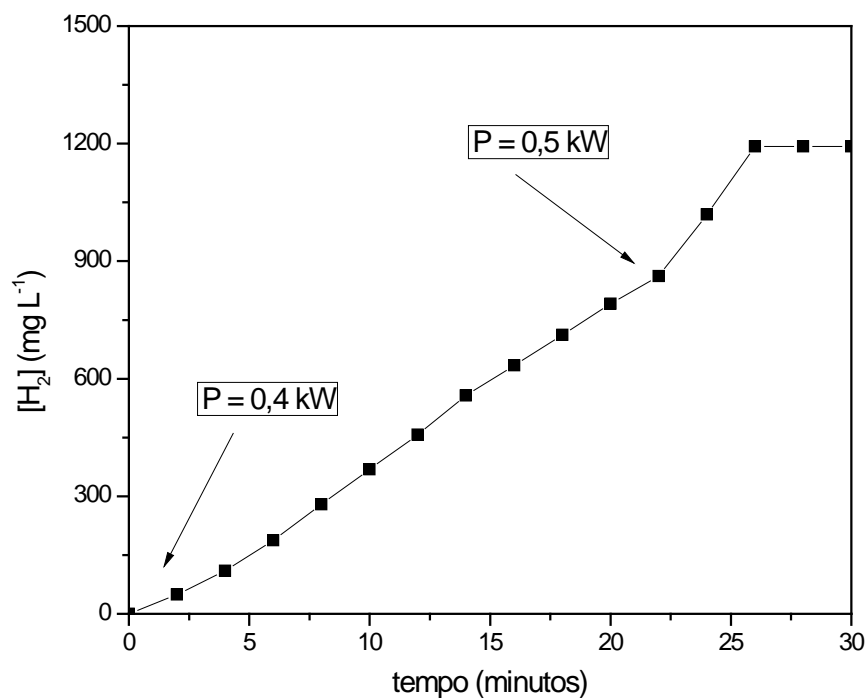


Figura 39. Concentração de hidrogênio produzido na decomposição da água por plasma térmico em função do tempo. ($Q_{Ar} = 20 \text{ L min}^{-1}$).

Pelo fato de o analisador de hidrogênio ter atingido o limite máximo de medida de concentração em 1200 mg L^{-1} em 26 min de reação, não foi realizado o acompanhamento de sua concentração em função do tempo após este intervalo. No entanto, o resultado obtido mostrou a possibilidade de produção de hidrogênio através da decomposição da água por plasma térmico de argônio.

5.3.3.2. Caracterização dos produtos gasosos por FT-IR

Os espectros de FT-IR da mistura dos produtos gasosos, após a decomposição da água, foram obtidos ao final de todos os experimentos. A Figura 40 mostra o espectro de infravermelho típico obtido com a aplicação de 1,0 kW. O espectro mostra linhas bem finas, causada pelas fracas interações moleculares entre os gases. Essas linhas são devido às transições de níveis rotacionais em um estado vibracional excitado. Estas transições são conhecidas como transições rovibracionais e são as características predominantes nos espectros de gases.⁶² Todos os espectros obtidos mostraram as mesmas características.

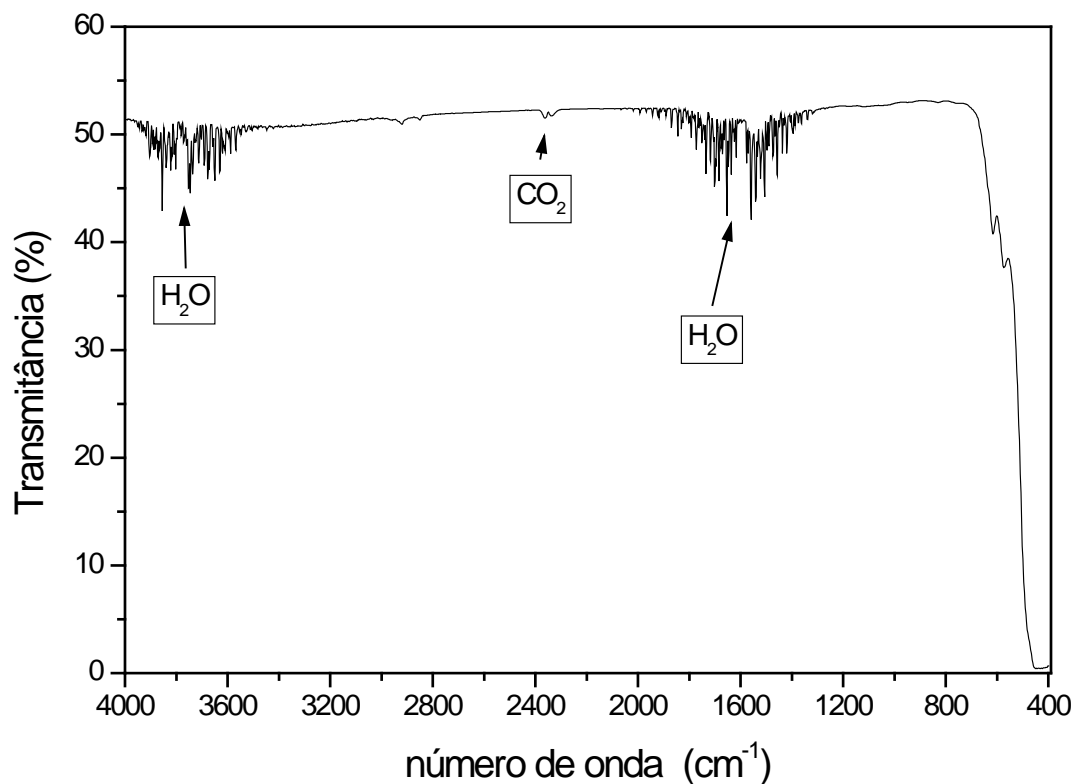


Figura 40. Espectro no infravermelho dos produtos gasosos obtidos a partir da decomposição de água (potência aplicada = 1,0 kW e $Q_{Ar} = 20 \text{ L min}^{-1}$).

Este espectro mostra as bandas relacionadas à água, além de bandas bem pequenas relacionada ao dióxido de carbono. A banda da água é proveniente da evaporação d'água contida no reator. Já a banda do dióxido de carbono é, provavelmente, devido ao ar atmosférico na câmara de plasma ou ainda algum resíduo na subtração do espectro do ar, uma vez que o CO₂ absorve intensamente a radiação infravermelha.

A Figura 40 mostra que linhas correlacionadas aos gases como monóxido de carbono, ozônio, óxido de nitrogênio e dióxido de nitrogênio não são observadas. A Tabela IX mostra as espécies e o correspondente comprimento de onda para cada modo vibracional⁶²:

Tabela IX. Números de onda de moléculas contidas na atmosfera.

Espécie	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_3 (cm ⁻¹)
CO	2143	-	-
O ₃	1110	705	1043
NO	1904	-	-
NO ₂	1306	755	1621

Com base nestas informações, portanto, podemos observar que compostos tóxicos e poluentes não foram produzidos na decomposição da água por plasma térmico de argônio.

5.3.4. Conclusões parciais

A temperatura média do jato de plasma aumenta tanto com o aumento da potência aplicada na tocha quanto com o aumento da vazão de argônio (gás de plasma). O aumento da temperatura do jato de plasma em função da vazão de argônio é devido à maior resistência provocada pelo incremento vazão de gás de plasma. A temperatura média da parede do reator aumentou com o aumento da potência aplicada, ratificando os resultados da medida espectroscópica da temperatura.

A produção de hidrogênio através da decomposição da água por plasma térmico de argônio aumentou com o aumento da potência aplicada devido ao aumento da temperatura da tocha de plasma e do aumento conseqüente da velocidade da reação. Nenhum composto poluente foi identificado no processo de produção de hidrogênio por plasma térmico de argônio

6. Conclusões gerais

Verificou-se a possibilidade de produzir negro de fumo a partir da decomposição do metano, utilizando-se jato de plasma de argônio. Este é um processo ambientalmente viável que não emite gases poluentes, além de permitir o uso de metano contendo impurezas sem a necessidade de um pré-tratamento.

Através do espectro Raman foi observado que o negro de fumo produzido possui estrutura amorfa, característica dos mesmos. As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura indicaram a presença de estruturas em forma de glóbulos da ordem de dezenas de nanômetros e maiores, sendo possível a observação de aglomerados.

Foram identificados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, tanto na fase sólida, quanto na fase gasosa. Estes compostos são considerados como precursores da formação de carbono sólido, envolvendo o mecanismo de formação em fase gasosa.

Em relação à reforma do biogás, o presente trabalho mostrou viabilidade de emprego do plasma térmico com a vantagem de não necessidade de pré-tratamento dos gases para remoção de compostos contendo enxofre. Essa característica reflete em economia, tanto de energia, quanto de reagentes utilizados no pré-tratamento do biogás.

Quando se usou a razão entre $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4] = 1$ houve pequena formação de carbono e a formação de seus intermediários (PHA's). Nenhum composto oxigenado foi identificado, indicando alta seletividade na produção de CO. Além de mostrar a elevada seletividade no processo de reforma por plasma térmico, a reforma do biogás alcançou elevadas conversões dos produtos em reagentes. Em comparação aos outros tipos de descarga por plasma, a tecnologia de plasma térmico oferece vantagens como alta conversão de reagentes e rendimento dos produtos, permitindo trabalhar com grandes vazões gasosas e, portanto, ser aperfeiçoada para aplicação industrial. A formação de diferentes compostos por plasma frio e térmico indica um diferente mecanismo de reação da reforma do biogás, que depende do tipo de descarga empregada.

7. Perspectivas futuras

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram a viabilidade da produção de negro de fumo e hidrogênio por plasma térmico de argônio a partir do metano. Os custos de produção podem ser diminuídos empregando-se o gás natural como matéria-prima a nível industrial.

O emprego de gás natural como matéria-prima na produção de negro de fumo e hidrogênio por plasma térmico possui as seguintes vantagens:

- O GNV é distribuído em todo país, evitando problemas de logística;
- A tecnologia de plasma térmico empregada neste trabalho mostrou a viabilidade de empregar metano contendo impurezas bem como outros hidrocarbonetos e compostos contendo enxofre, sem problemas associados a outras tecnologias, como envenenamento de catalisadores;
- O dióxido de carbono contido no GNV é transformado em gás de síntese através da equação (15); e apresentado mais detalhadamente na seção 5.2.

Também poderiam ser testados outros combustíveis para a reforma, como o álcool, a gasolina o diesel e o biodiesel. Vale salientar que a gasolina brasileira possui um elevado teor de enxofre total ($\sim 1000 \text{ mg L}^{-1}$ na gasolina comum), mas que não atrapalharia o processo de reforma por plasma térmico, sem o emprego de catalisadores. Outra possibilidade seria testar a reforma a vapor do metano por plasma térmico, que tem a vantagem de produzir maior quantidade de hidrogênio, previsto pela estequiometria da equação (6).

Algumas modificações no aparato experimental poderiam aprimorar o processo, dentre as quais se podem citar:

- Emprego de cátodos feitos de materiais de alto ponto de fusão como tungstênio, háfnio e zircônio, evitando a necessidade de refrigeração do eletrodo e diminuindo o desgaste provocado pelas altas temperaturas do plasma térmico;

- No processo de produção de negro de fumo, o emprego de um *liner* de grafite, o qual possui elevado ponto de fusão e propriedades de isolante térmico seria útil, tanto na conservação do calor (aumentando a conversão dos reagentes), quanto na qualidade e teor de pureza do negro de fumo produzido, evitando o processo de erosão dos metais.

8. Referências bibliográficas

1. Hansen, J. *et al. Dangerous Human-Made interference with Climate a GISS model Study Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2287-2312, (2007).
2. Hansen, J. *et al. Efficacy of Climate Forcings Journal of Geophysical Research*, 110, D181004, (2005).
3. Bromberg, L.; Cohn, D. R.; Rabinovich, V.; Alexeev, N.; Samokhin, A.; Hadidi, K.; Palaia, J.; Margarit-Bel, N. *Onboard Plasmatron Hydrogen Production for Improved Vehicles MIT Plasma Science and Fusion Center Report*, PSFC JA-06-3, (2006).
4. Coutinho, A. C. Dissertação De Mestrado, UFES, (2007). Roth, J. R. *Industrial Plasma Engineering: Principles*, V. 1. Institute Of Physics Publishing: London, (1995). Batchelor, D. B. *Integrated Simulation of Fusion Plasmas; Physics Today*, 58 (2), 35-40, (2005). Pfender, E. *Electric Arcs and Arc Gas Heaters*. V.1. Academic Press: New York, (1978). Esibyan, E. *Plasma-Arc Equipment*. Mir Publishers: Moscow, (1978). Ravary, B; Fulcheri, L.; Flamant, G.; Fabry, F. *Analysis of a 3-Phase AC Plasma Process; Journal of High Temperature Material Processes*, (2), 245-260, (1998). Zhukov, M. F. Et Al. *Lower Temperature Plasma. Electric Arc Generators of Thermal Plasma*, Novosibirsk: Nauka, (1999).
5. Blomen, L.; Mugerwa, MN *Fuel Cell Systems*. Plenum Press: New York, (1993).
6. Friedman, A.; *Plasma Chemistry*. Cambridge: New York, (2008).
7. Boumans, P. W. J. M. *Theory of Spectrochemical Excitation*, Plenum Press: New York, (1966).
8. Khalaf, P. I.; Debacher, N. A.; Ara, M.; Chang, J. *Gaseous By-Products from Argon Thermal Plasma-Air-Water System*. Proceedings of XIII International Conference on Gas Discharges and Their Applications. Cardiff, Inglaterra, 365-368, (2008).
9. Khalaf, P. I.; Cubas, A. L. V. ; Carasek, E.; Souza, I. G. ; Debacher, N. A.. *Decomposition of Carbon Tetrachloride by Argon Plasma Torch*. Proceedings of the 4th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (Apspt-4), Douliou, Taiwan, 54-56, (2005).

10. A) Silva, L O M, Dissertação De Mestrado, Unicamp, 1993, B) Zhukov. M. F.; Koroteiev, A. S.; Urikov, B. A.; *Dinâmica Aplicada Ao Plasma Térmico*, Novosibirsk: Nauka, (1975). (Em Russo)
11. Fincke, J. R.; Anderson, R. P.; Hyde, T. A.; Detering, Brent A. *Plasma Pyrolysis of Methane to Hydrogen And Carbon Black* **Industrial & Engineering Chemistry Research**, *41*, 1425-1435, (2002).
12. Bromberg, L.; Cohn, D. R.; Rabinovich, A. *Plasma Reforming of Methane*; **Energy & Fuels** *12*, 11-18, (1998).
13. Bromberg, L.; Cohn, D. R.; Rabinovich *Plasma Reformer-Fuel Cell System for Decentralized Power Applications*; **International Journal of Hydrogen Energy** *22*, 83-94, (1997).
14. International Carbon Black Directory & Source Book, Intertech Publications: Portland, (1999).
15. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Recommended Terminolgy for The Description of Carbon as a Solid*. IUPAC Recommendations, (1995).
16. Gruenberger, T. M.; Gonzales-Aguilar, Fulcheri, L.; Okuno, H.; Charlier J. C.; Fabry, F.; Grivei, E.; Probst, N.; Flamant, G.; *Tailor Made Carbon Nanomaterials for Bulk Applications Via High-Intensity Arc Plasma*, **Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures**, *13*: 67–75, (2005).
17. Fabry, F.; Flamant, G; Fulcheri, L. *Carbon Black Processing By Thermal Plasma. Analysis of the Particle Formation Mechanism*; **Chemical Engineering Science** *56*, 2123-2132, (2001).
18. Chang, J. ; Luthereau, C. ; Cruz, E. D. ; Khalaf, P. I. ; Brocilo, D. ; Harvel, G. D. ; Edwing, D. ; Debacher, N. A. ; Mccluskey, F. ; Cotton, J. S. ; Bardeleben, M. *Plasma Suppression of Diesel Soot Deposition During Diesel Engine Operations*. **International Journal of Plasma Environmental Science and Technology**, *3*, 15-21, (2009).
19. Gonzalez-Aguilar, J.; Moreno, M.; Fulcheri, L.; *Carbon Nanostructures Production by Gas-Plasma Process at Atmospheric Pressure*. **Journal of Physics D: Applied Physics** *40*, 2361–2374, (2007).

20. Fincke, J. R.; Anderson, R. P.; Hyde, T.; Detering, B. A.; Wright, R.; Beweley, R. L.; Haggard, D. C.; Swank, W. D. *Plasma Thermal Conversion of Methane to Acetylene* **Plasma Chemistry And Plasma Processing**, 22 (1), 105-136, (2002).
21. Atkins, P. *Físico-Química* - 8. Ed. Ltc: Rio de Janeiro (RJ) 2008
22. Fulcheri, L.; Schwob, Y. *From Methane to Hydrogen. Carbon Black and Water* **International Journal of Hydrogen Energy** 20(3), 197- 202, (1995).
23. Rasi, S.; Veijanen, A.; Rintala, J. *Trace Compounds of Biogas from Different Biogas Production Plants*; **Energy** 32, 1375-1780, (2007).
24. Andersson, F. A. T.; .Karsson, A.; Svensson, B. H.; J. *Occurrence and Abatement of Volatile Sulfur Compounds during Biogas Production*, **Air & Waste Management Association**, 54, 855-861, (2004).
25. Lakhapatri, S. L.; Abraham, M. *Deactivation due to Sulfur Poisoning and Carbon Deposition on Rh-Ni/Al₂O₃ Catalyst during Steam Reform of Sulfur-Doped N-Hexadecane*; **Applied Catalysis A: General**, 364, 113–121, (2009).
26. Leckel, D.; *H₂S Effects in Base-Metal Catalyzed Hydrocraquing of Fisher-Tropsch Wax* **Energy & Fuels**, 23, 2370–2375, (2009).
27. Czemichowski, A. *Gliding Arc Applications to Engineering and Environment Control* **Pure and Applied Chemistry**, 66 (6), 1301-1310, (1994).
28. Huang, C.; T-Raissi, A. *Thermodynamic Analyses of Hydrogen Production from sub-quality natural gas Part I: Pyrolysis and Autothermal Pyrolysis*; **Journal of Power Sources**, 163, 645-652, (2007).
29. Juan-Juan, J.; Roman-Martinez, M.C.; Illan-Gomez, M.J. *Effect Of The Potassium Content In The Activity of K-Promoted Ni/ Al₂O₃catalysts for Dry Reforming of Methane*, **Applied Catalysis A: General**, 301, 9–15, (2006).
30. Luna, A. E. C.; Iriarte, M. E.; *Carbon Dioxide Reforming of Methane over a Metal Modified Ni-Al₂O₃ Catalyst*, **Applied Catalysis A: General**, 343, 10–15, (2008).
31. Chun, Y. N.; Song, H. W.; Kim, S. C.; Lim, M. S. *Hydrogen-Rich Gas Production from Biogas Reforming using Plasmatron*, **Energy & Fuels**, 22, 123–127. (2008).
32. Tao, X.; Qi, F.; Yin, Y.; Dai, X. *CO₂ Reforming of CH₄ by Combination of Thermal Plasma and Catalyst*, **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 1262 – 1265, (2008).

33. Holladay, J.D.; Hu, J.; King, D.L.; Wang Y. *An Overview of Hydrogen Production Technologies*, **Catalysis Today**, 139, 244–260, (2009).
34. Ahmed, S.; Aitani, A.; Rahman, F.; Al-Dawood, A.; Al-Muhaish, F. *Decomposition of Hydrocarbons to Hydrogen and Carbon*, **Applied Catalysis A: General**, 359, 1–24, (2009).
35. Goujard, V.; Tatibouet, J. M.; Batiot-Dupeyrat, C. *Use of a Non-Thermal Plasma for the Production of Synthesis Gas from Biogas* **Applied Catalysis A: General**, 353, 228–235, (2009).
36. Chun, N. Y.; Kim, S. W., Song, H. O. *Steam Plasma Reforming of Biogas by Non-Thermal Pulsed Discharge*, **Korean Journal of Chemical Engineering**, 21 (3), 670-675, (2004).
37. Wiese, W. L.; Brault, J. W.; Danzmann, K.; Helbig, V.; Kock, M. *Unified Set of Atomic Transition Probabilities for Neutral Argon*, **Physical Review A**, (39) 5, 2461-2471, (1989).
38. Badie, J. M.; Bertrand, P.; Flamant, G. *Temperature Distribution in A Pilot Plasma Tundish: Comparision between Plasma Torch and Graphite Electrode Systems*, **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 21 (2), 279-299, (2001).
39. Harilal, S. S.; *Spatial and Temporal Evolution of Argon Sparks*, **Applied Optics** 43 (19), 3931-3937, (2004).
40. Nist Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov>, acessada em 18/07/2007.
41. *Handbook of Chemistry and Physics*, 61st Ed. CRC Press: Boca Raton, 1980-1981.
42. P. W. J. M. Bowmans *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy – Part I*, John Wiley & Sons: New York, (1987).
43. Almeida, R. M.; Tese de Doutorado, UFSC, (2007)
44. Kim, S. K.; Hong, S. H.; *Continuous Synthesis of Nanostructured Sheetlike Carbons by Thermal Plasma Decomposition of Methane*, **IEEE Transactions on Plasma Science**, 35 (2), 434-443, (2007).
45. Wang, H.; Frenklach, M. *Calculations of Rate Coefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinyl Radicals*, **The Journal of Physical Chemistry**, 98, 11465-11489, (1994).

46. Wang, H.; Frenklach, M. *A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames*, **Combustion and Flame**, 110, 173–221, (1997).
47. Appel, J.; Bockhorn, H.; Frenklach, M. *Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C2 Hydrocarbons* **Combustion and Flame**, 121, 122–136, (2000).
48. Shukla, B. Susa, A.; Miyoshi, A.; Koshi, M. *Role of Phenyl Radicals in the Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, **The Journal of Physical Chemistry A**, 112, 2362–2369, (2008).
49. Benilov, M.S.; Naidis, G.V. *Modeling of Hydrogen-Rich Gas Production by Plasma Reforming of Hydrocarbon Fuels*, **International Journal of Hydrogen Energy**, 31, 769–774, (2006).
50. Petitpas, G.; Rollier, J. D.; Darmon, A.; Gonzales-Aguilar, J.; Metkemeijer, R.; *A Comparative Study of Non-Thermal Plasma Assisted Reforming Technologies*, **International Journal of Hydrogen Energy**, 32, 2848–2867, (2007).
51. Richter, H.; Howard, J. B. *Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Growth To Soot – A Review of Chemical Reactions Pathways*, **Progress in Energy and Combustion Science**, 26, 565–608, (2000).
52. Jiang, T.; Li, Y.; Liu, C.; Xu, G.; Eliasson, B.; Xue, B. *Plasma Conversion Using Dielectric-Barrier Discharges With Zeolite A* **Catalysis Today**, 72, 229–235, (2002).
53. Kraus, M.; Egli, W.; Haffner, K.; Eliasson, B.; Kogelschatz, U.; Wokaun, A.; *Investigation of Mechanistic Aspects of the Catalytic CO₂ Reforming of Methane in A Dielectric-Barrier Discharge Using Optical Emission Spectroscopy and Kinetic Modeling*, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 4, 668–675, (2002).
54. Pietruszka, B.; Heintze, M. *Methane Conversion at Low Temperature: The Combined Application of Catalysis and Non-Equilibrium Plasma*, **Catalysis Today**, 90, 151–158, (2004).
55. Rueangjitt, N.; Sreethawong, T.; Chavadej, S. *Reforming of CO₂-Containing Natural Gas Using Ac Gliding Arc System: Effects of Operational Parameters and Oxygen Addition In Feed Plasma*, **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 28, 49–67, (2008).

56. Yang, Y. *Methane Conversion and Reforming by Nonthermal Plasma on Pins*, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 41, 5918-5926, (2002).
57. Bromberg, L.; Cohn, D.R.; Rabinovich, A.; Alexeev N. *Plasma Catalytic Reforming of Methane International*, **Journal of Hydrogen Energy**, 24, 1131-1137, (1999).
58. Yao, S. L.; Okumoto, M.; Nakayama, A. Suzuki, E. *Plasma Reforming and Coupling of Methane with Carbon Dioxide*, **Energy & Fuels**, 15, 1295-1299, (2001).
59. Yao, S. L.; Ouyang, F.; Nakayama, A.; Suzuki, E.; Okumoto, M.; Mizuno, A. *Oxidative Coupling and Reforming of Methane with Carbon Dioxide Using a High-Frequency Pulsed Plasma*, **Energy & Fuels**, 14, 910-914, (2000).
60. Li, D.; Li, X.; Bai, M.; Tao, X.; Shang, S.; Dai, X.; Yin, Y. *CO₂ Reforming of CH₄ by Atmospheric Pressure Glow Discharge Plasma: A High Conversion Ability*, **International Journal of Hydrogen Energy**, 34, 308-313, (2009).
61. Chiranjeev, S. K.; Gutsol, A. F.; Fridman, A. A.; *Gliding Arc Discharges as a Source of Intermediate Plasma for Methane Partial Oxidation*, **IEEE Transactions On Plasma Science**, 33 (1), (2005).
62. Smith, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Pres: Boca Raton, (1996).